JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

A. v. BAEYER, O. WALLACH,
E. FISCHER UND J. THIELE.

BAND 378.



LEIPZIG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG
1911.

Inhaltsanzeige des 378. Bandes.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Seite

Drittes Heft.

JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN DER CHEMIE.

378. Band.

Untersuchungen über Chlorophyll;

von *Richard Willstätter*.

(Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium des schweizerischen Polytechnikums in Zürich.)

X. Vergleichende Untersuchung des Chlorophylls verschiedener Pflanzen II;

von *Richard Willstätter* und *Alfred Oppé*.[1])

(Eingelaufen am 10. Oktober 1910.)

Theoretischer Teil.

In der Arbeit:[2]) „Über die Einwirkung von Säuren und Alkalien auf Chlorophyll" haben Willstätter und Hocheder das magnesiumfreie Derivat des Chlorophylls, das Phäophytin, beschrieben und als einen Ester erkannt. „Es wird von Alkalien sehr leicht verseift und gibt einen noch nicht bekannten ungesättigten Alkohol $C_{20}H_{40}O$, der ein Drittel seines Moleküls ausmacht." „Das Phytol läßt sich aus dem Chlorophyll aller Pflanzenklassen isolieren, aus Dicotyledonen, Monocotyledonen, Gymnospermen und Cryptogamen und zwar zumeist mit ganz ähnlicher Ausbeute."

Dieses einfache Ergebnis schien sich in der Folge nicht zu bestätigen. Das krystallisierte Chlorophyll[3])

---

[1]) Die vorliegende Arbeit ist eine Fortsetzung der VII. Abhandlung von R. Willstätter, F. Hocheder und E. Hug, diese Annalen **371**, 1 (1909).

[2]) Diese Annalen **354**, 205 (1907).

[3]) R. Willstätter u. M. Benz, diese Annalen **358**, 267 (1907).

erwies sich frei von Phytol, während es im übrigen mit dem Blattpigment in wesentlichen Merkmalen übereinstimmte, im Absorptionsspektrum, im Magnesiumgehalt und in der chemischen Indifferenz.

Um über die Verbreitung des Phytols und über die Bildung des krystallisierten Chlorophylls Aufschluß zu gewinnen, ist eine vergleichende Untersuchung des Chlorophylls verschiedener Pflanzen von Willstätter, Hocheder und Hug[1]) begonnen worden.

Zunächst hat die Analyse des Chlorophylls aus 70 Pflanzenarten die große Verbreitung des Phytols bestätigt. Die meisten Phäophytinpräparate enthielten Phytol in der normalen Menge von rund 30 Proz. Indessen traten auch Ausnahmen auf, und zwar von zweierlei Art. Erstens schwankten die Phytolzahlen bei manchen Pflanzen; je nach der Ernte und der Art der Trocknung waren sie normal oder zu niedrig. Und zweitens schien bei Pflanzen aus mehreren Familien der Tubifloren (Labiatae, Solanaceae u. a.) das Chlorophyll sehr arm an Phytol zu sein; wir fanden Phytolzahlen von 2 bis 5. In solchen Fällen war es ein Leichtes, krystallisiertes Chlorophyll aus dem betreffenden Pflanzenmaterial zu gewinnen.

Für die Beurteilung dieser Beobachtungen waren zunächst die Ansichten von Einfluß, die N. Monteverde[2]) in seiner ausgezeichneten Arbeit über „Das Absorptionsspektrum des Chlorophylls" geäußert hat. Monteverde unterscheidet nach der relativen Menge des krystallisierenden und des amorphen Chlorophylls in alkoholischen Blätterextrakten drei Gruppen Pflanzen: erstens solche, die überwiegend amorphes Chlorophyll liefern, zweitens Pflanzen, deren Extrakte amorphes und krystallisiertes Chlorophyll aufweisen und drittens solche, deren Alkohol-

[1]) Die vorliegende Arbeit ist eine Fortsetzung der VII. Abhandlung von R. Willstätter, F. Hocheder und E. Hug, diese Annalen 371, 1 (1909).

[2]) Acta Horti Petropolitani 13, Nr. 9, 123 (1893).

auszug neben wenig amorphem Chlorophyll viel krystallisierbares enthält. Monteverde vermutet, daß in den Blättern nur das krystallisierbare Chlorophyll existiere, und daß ein mehr oder weniger großer Teil desselben bei der Behandlung der Pflanzen mit Alkohol Umwandlung in amorphes erleide.

Dieser Annahme steht aber der Phytolgehalt des amorphen Chlorophylls entgegen; das phytolhaltige Chlorophyll kann nicht durch eine Zersetzung des phytolfreien bei der Extraktion gebildet werden. Willstätter, Hocheder und Hug[1]) halten eher das Umgekehrte für möglich und bezeichnen es als ungewiß, ob das krystallisierte Chlorophyll in der Zusammensetzung, in der es isoliert und beschrieben worden ist, in der Pflanze vorkomme.

Die Fortsetzung der vergleichenden Analyse des Chlorophylls, die wir mit 200 Pflanzenarten der verschiedenen Klassen ausgeführt und zum Abschluß gebracht haben, beantwortet endgültig die Frage, ob das Chlorophyll in der Pflanze stets das phytolhaltige ist, das amorphe oder, richtiger bezeichnet, das wachsartige und leichtlösliche.

Es gelingt uns nämlich jetzt in sämtlichen Fällen, aus dem Chlorophyll der getrockneten Blätter Phäophytin mit dem normalen Phytolgehalt von etwa 33 Proz. zu isolieren und alle früher beobachteten Ausnahmen und Schwankungen auf die Art der Extraktion zurückzuführen, nämlich auf eine Reaktion der Blattsubstanz mit dem alkoholischen Extrakt.

Bei der Mehrzahl der Pflanzen ist es allerdings fast ganz gleichgültig, wie man extrahiert. Z. B. haben Gras und Platane stets gute Phytolzahlen ergeben.

Andere Pflanzen ergaben anormal tiefe Werte für den Phytolgehalt bei langsamem Extrahieren des Chlorophylls, wie es bisher üblich war. Sie liefern uns hin-

---

[1]) Diese Annalen **371**, 6 (1909).

gegen normale oder annähernd normale Phytolzahlen, wenn wir das Chlorophyll aus den gemahlenen Blättern möglichst schnell extrahieren. Ohne Einfluß ist die Art und Weise der Behandlung der Chlorophyllösungen mit Oxalsäure.

Wir hatten z. B. für Galeopsis tetrahit und Stachys silvatica, als wir das Mehl der Blätter zwei Tage mit Alkohol behandelten, die Phytolzahlen 1,8 und 4,1 ermittelt. Nach unserer neuen Methode finden wir 31,4 und 31,9 Proz. Phytol. Bei Heracleum spondylium finden wir die Phytolzahl:

bei 24 stündigem Extrahieren	6,0
bei 1 stündigem Extrahieren	20,2
bei $^1/_3$ stündigem Extrahieren	31,5

Das Chlorophyll verliert also Phytol bei der Berührung seiner alkoholischen Lösung mit der Pflanzensubstanz, und zwar infolge einer Enzymwirkung, wie in der nachfolgenden Untersuchung von Willstätter und Stoll gezeigt wird.

Außer den sehr tiefen Phytolzahlen mancher Tubifloren und einiger anderer Pflanzen werden dadurch gewisse Schwankungen der Phytolzahlen erklärt. Wir fanden nämlich, solange wir in dieser Untersuchung nur das ältere Verfahren der langsamen Extraktion kannten, bei manchen getrockneten Pflanzen die Phytolzahl mit der Dauer des Aufbewahrens ansteigend, z. B.:

bei Heracleum spondylium	26,4	ein Jahr nach der Ernte
Rosa indica	4,7	kurz nach der Ernte
„ „	17,6	fünf Monate später
Spiraea ulmaria	11,5	20 Tage nach der Ernte
„ „	19,4	75 Tage nach der Ernte

In diesen Fällen hat die Wirksamkeit des Enzyms beim Altern des Materials Einbuße erlitten. Andere Schwankungen beruhen darauf, daß verschiedene Ernten einer Pflanze hinsichtlich der Enzymwirkung ungleichwertig sind. Verschiedene Ernten gaben bei langsamem Extrahieren folgende Phytolzahlen:

Aspidium	17,2,	19,5,	24,6
Equisetum	22,6,	24,4,	31,2
Fragaria	18,2,	25,9	
Petroselinum	8,1,	27,9	
Tussilago	17,1,	27,7	

In keiner von den untersuchten 200 Pflanzen fehlt das Phytol; bei allen, die mit der Methode der schnellen Extraktion verarbeitet werden, ist die Phytolzahl normal. Wir kommen daher zu dem Schluß, daß das Chlorophyll aller Pflanzen Phytol stets in gleicher Menge enthält.

Die ursprüngliche Aufgabe der Phytolbestimmung ist damit erledigt. Künftig wird man mit der Phytolzahl prüfen, ob die Isolierung des Chlorophylls oder Phäophytins ohne Veränderung der Estergruppe gelungen ist. Ferner wird die Phytolbestimmung bei langsamem Extrahieren über den Gehalt eines Pflanzenmaterials an dem phytolabspaltenden Enzym und über die Brauchbarkeit zur Darstellung von krystallisiertem Chlorophyll Aufschluß geben.

Experimenteller Teil.

Gewinnung der Chlorophyllösungen und des Phäophytins.

a) *Rasche Extraktion.* 1. Das Blättermehl wird unter Zusatz von Schlämmkreide im Stutzen mit so viel Sprit angerührt, daß ein dicker Brei entsteht. Man braucht dafür mehr oder weniger Sprit, je nachdem das Material voluminös ist, durchschnittlich 1 Liter für 1 kg Mehl. Den dicken homogenen Brei lassen wir etwa 5 Minuten lang stehen; dann saugen wir ihn auf der Nutsche ab und waschen möglichst vollständig und doch sparsam nach, so daß das Filtrat ungefähr das Volumen des zum Ansetzen verwendeten Sprits erreicht. Die Lösung ist in $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde fertig gestellt.

2. Die Anwendung des Perkolators verdient den Vorzug, wenn es sich darum handelt, möglichst konzentrierte Chlorophyllösungen zu erhalten, z. B. bei chlorophyllarmen Pflanzenstoffen oder bei kleinen Materialmengen,

die aus verdünnterer Lösung keine genügende Abscheidung von Phäophytin geben.

Wir feuchten das mit Schlämmkreide vermischte Pflanzenpulver mit so viel Sprit an, daß es nicht mehr staubt, nämlich mit ungefähr 300 ccm für 1 kg. Dann beschicken wir, wie früher beschrieben[1]), den Perkolator und lassen hier den Sprit so schnell durchziehen, daß das Material eben gut extrahiert wird. Dies zeigt sich daran, daß der Alkohol beinahe alles Chlorophyll mit sich führt und eine fast entfärbte Zone zurückläßt. Je nach der Beschaffenheit des Mehles erreicht man ein genügendes Ausziehen bei schwachem Saugen mit der Pumpe oder nur bei freiem Durchfließen des Lösungsmittels. Sobald aber das Perkolat unten an der Filterschicht anlangt, wird es stets rasch abgesaugt. Das Perkolieren erfordert so je nach Menge und Art des Materials $^1/_4$ Stunde bis 2 Stunden, meistens 30 bis 40 Minuten.

b) Bei der *langsamen Extraktion* für unsere Phytolbestimmungen blieb das Pflanzenmehl meistens zwei Tage mit dem Lösungsmittel in Berührung. Wir haben nach dem älteren Verfahren entweder den (wie nach 1. bereiteten) Brei in der Flasche stehen gelassen oder das lange Mazerieren im Perkolator vorgenommen.

Das *Phäophytin* gewannen wir durch Behandlung der Extrakte mit Oxalsäure. Es schied sich gemischt mit Oxalaten als ein feiner, dichter Niederschlag ab, wenn das Chlorophyll intakt war. War indessen erhebliche Abspaltung von Phytol erfolgt, so bildete das Gemisch von Phäophytin und Phäophorbin einen sehr voluminösen, gequollenen Niederschlag. Auch die umgeschiedenen und getrockneten Präparate unterscheiden sich deutlich; Phäophytin von normalem Phytolgehalt ist wachsartig und von blaugrün-schwarzer Farbe, phäophorbinhaltige Präparate sind spröder und mehr blau- bis blauviolettschwarz.

---

[1]) R. Willstätter in Abderhaldens Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden Band II, S. 671 (1910).

Die Pflanzenstoffe für die Phytolbestimmungen.

Die Mehrzahl der untersuchten Pflanzen haben wir selbst in Zürich gesammelt; nur für einige sind besondere Angaben zu machen.

Süßwasserpflanzen von Zürich: Nitella syncarpa Fontinalis antipyretica, Potamogeton lucens und perfoliatus, Ceratophyllum demersum, Ranunculus fluitans, Myriophyllum verticillatum.

Aus dem Mittelländischen Meer (Zoolog. Station Neapel): Ulva lactuca und Codium tomentosum.

Aus dem botanischen Garten von Buitenzorg (Java): Saccharum officinarum, Elaeis guineensis, Musa textilis, Eriodendron anfractuosum, Wormia excelsa, Shorea meranti, Barringtonia spicata, Strychnos nux vomica, Leucas linifolia, Pogostemon patchouly, Hyptis capitata, Sanchezia nobilis.

Aus dem botanischen Garten von St. Petersburg: Cotoneaster vulgaris, Crataegus sanguinea, Cytisus ratisbonensis.

Aus Italien: Oryza sativa, Castanea vesca, Laurus nobilis.

Aus Ungarn: Zea mays, Datura stramonium, Capsicum annuum.

Aus Nordamerika: Koellia albescens.

Für die freundliche Besorgung von Pflanzenmaterial sind wir besonders zu Dank verpflichtet Hrn. Direktor Prof. Treub (Buitenzorg), Hrn. Direktor N. v. Monteverde (St. Petersburg) und Hrn. Prof. Dr. P. Jaccard (Zürich).

Die Phytolzahlen.

Die nachstehende Tabelle verzeichnet die Phytolzahlen in zwei Reihen, nach der angewandten Methode getrennt, a) der raschen und b) der langsamen Extraktion des Chlorophylls. Die in der VII. Abhandlung veröffentlichten Beispiele werden mit eingereiht.

In manchen Fällen ist nur, um das Vorkommen des Phytols nachzuweisen, nach dem raschen Verfahren ge-

Phytolzahlen bei raschem und bei langsamem Extrahieren getrockneter Blätter.

A. Cryptogamae und Gymnospermae.

Nr.	Abteilung	Klasse	Gattung, Art	Phytolzahl a) bei raschem Extrahieren	Phytolzahl b) bei langsamem Extrahieren
1	Chlorophyceae	Confervales	Ulva lactuca	—	29,6
2	„	Siphoneae	Codium tomentosum	—	29,7
3	Charales	Characeae	Nitella syncarpa	30,0	—
4	Bryophyta	Musci	Hyloconium	—	29,4
5	„	„	Fontinalis antipyretica	32,4	—
6	Pteridophyta	Filicales	Aspidium	30,2	17,2
7	„	„	Scolopendrium vulgare	28,8	—
8	„	„	Adiantum capillus veneris	—	30,6
9	„	Equisetales	Equisetum arvense	30,2	22,6
10	„	Lycopodiales	Lycopodium clavatum	—	33,6
11	Gymnospermae	Coniferae	Taxus baccata	—	31,4
12	„	„	Thuja orientalis	—	29,4

arbeitet worden. In anderen Fällen, sei es in der ersten Zeit der Untersuchung, als noch stets langsam extrahiert wurde, sei es später, wenn ein Material auf die Verwendbarkeit zur Gewinnung von krystallisiertem Chlorophyll geprüft werden sollte, haben wir zuerst die Phytolzahlen bei langsamem Extrahieren bestimmt. War die so erhaltene Zahl annähernd normal, so fanden wir eine weitere Prüfung überflüssig und wir haben nur noch an einigen Beispielen bestätigt, daß dann die kurze Extraktion das gleiche Resultat liefert. Wenn hingegen die Phytolzahl nach b) niedrig ausfiel, so ist die Untersuchung nach dem Verfahren a) wiederholt worden und sie hat dann in allen Fällen die normale oder annähernd normale Phytolzahl ergeben. Nur in wenigen Fällen war die Phytolzahl auch bei kurzem Extrahieren noch etwas zu tief, z. B. bei Liriodendron tulipifera (23,5) und Scrophularia nodosa (25,3); die Extraktion des enzymhaltigen Materials war wohl noch nicht genügend schnell und schonend ausgeführt.

B. Angiospermae Monocotyledoneae.

Nr.	Ordnung	Familie	Gattung, Art	Phytolzahl a) bei raschem Extrahieren	Phytolzahl b) bei langsamem Extrahieren
13	Helobiae	Potamogetonaceae	Potamogeton lucens	—	31,8
14	„	„	Potamogeton perfoliatus	—	30,9
15	Glumiflorae	Gramineae	Zea mays	30,4	—
16	„	„	Saccharum officinarum	27,8	—
17	„	„	Panicum virgatum	34,0	—
18	„	„	Oryza sativa	31,5	—
19	„	„	Avena sativa	—	29,5
20	„	„	Secale cereale	35,1	—
21	„	„	Triticum sativum	—	28,4
22	„	„	Hordeum sativum	—	32,1
23	„	„	Gras	—	31,9
24	Principes	Palmae	Latania	28,2	—
25	„	„	Elaeis guineensis	34,7	—
26	Spathiflorae	Araceae	Arum maculatum	—	30,4
27	Liliiflorae	Liliaceae	Colchicum autumnale	—	32,1
28	„	„	Hemerocallis fulva	—	32,6
29	„	„	Allium ursinum	—	27,9
30	„	„	Allium sativum	31,7	—
31	„	„	Tulipa Gesneriana	—	28,4
32	„	„	Convallaria majalis	—	30,2
33	„	„	Galanthus nivalis	—	32,3
34	„	„	Iris pseudacorus	—	30,4
35	„	„	Iris sibirica	—	29,3
36	Scitamineae	Musaceae	Musa textilis	31,9	—

Die Phytolzahlen bei langsamem Extrahieren beweisen das Auftreten des phytolabspaltenden Enzyms wenn sie tief sind; aber sie erlauben keinen sicheren Schluß, wenn sie hoch ausfallen. Durch das Trocknen des Materials und das Altern desselben kann die Enzymwirkung herabgesetzt worden sein. Die Phytolzahlen der Rubrik b) sind kurz nach dem Sammeln bestimmt worden bei Nr. 11, 12, 13, 14, 19, 21, 22, 23, 26, 27, 32, 33, 34, 35, 39, 49, 53, 54, 56, 57, 60, 61, 70, 83, 117, 121, 126, 149, 152, 180, 181.

C. Angiospermae Dicotyledoneae.

Nr.	Ordnung	Familie	Gattung, Art	Phytolzahl a) bei raschem Extrahieren	Phytolzahl b) bei langsamem Extrahieren
37	Salicales	Salicaceae	Populus canadensis	29,8	—
38	"	"	Salix alba	31,0	18,1
39	Juglandales	Juglandaceae	Juglans regia	—	30,8
40	Fagales	Betulaceae	Corylus avellana	—	30,6
41	"	"	Betula alba	29,2	—
42	"	Fagaceae	Fagus silvatica	—	32,7
43	"	"	Castanea vesca	26,9	24,1
44	"	"	Quercus	—	30,6
45	Urticales	Ulmaceae	Ulmus campestris	30,5	—
46	"	Moraceae	Morus nigra	31,3	—
47	"	"	Cannabis sativa	30,7	—
48	"	"	Humulus lupulus	33,0	—
49	"	Urticaceae	Urtica dioica	32,2	28,2
50	"	"	Parietaria officinalis	—	27,7
51	Aristolochiales	Aristolochiaceae	Aristolochia sipho	30,2	—
52	Polygonales	Polygonaceae	Rumex obtusifolius	31,2	—
53	"	"	Rheum rhaponticum	—	31,7
54	Centrospermae	Chenopodiaceae	Spinacia sativa	—	31,2
55	Ranales	Ceratophyllaceae	Ceratophyllum demersum	—	30,3
56	"	Ranunculaceae	Caltha palustris	—	28,3
57	"	"	Ranunculus acer	—	30,9
58	"	"	Ranunculus fluitans	31,0	—
59	"	Magnoliaceae	Liriodendron tulipifera	23,5	5,0
60	"	Lauraceae	Laurus nobilis	—	30,7
61	Rhoeadales	Papaveraceae	Corydalis cava	—	31,0
62	"	Cruciferae	Sinapis alba	27,8	—
63	"	"	Brassica napus alba	31,4	24,2
64	"	"	Raphanus sativus	25,9	—
65	"	"	Nasturtium officinale	—	30,2
66	"	"	Capsella bursa pastoris	—	26,2
67	Rosales	Saxifragaceae	Saxifraga peltata	30,6	—
68	"	"	Ribes nigrum	—	28,5
69	"	"	Deutzia scabra	30,5	—
70	"	Platanaceae	Platanus acerifolia	—	30,7
71	"	Rosaceae	Spiraea ulmaria	29,8	11,5
72	"	"	Cotoneaster vulgaris	31,9	22,9
73	"	"	Cydonia vulgaris	34,6	—

Nr.	Ordnung	Familie	Gattung, Art	Phytolzahl a) bei raschem Extrahieren	Phytolzahl b) bei langsamen Extrahieren
74	Rosales	Rosaceae	Pirus communis	31,9	—
75	„	„	Pirus aucuparia	31,4	2,8
76	„	„	Crataegus oxyacantha	—	29,0
77	„	„	Crataegus sanguinea	—	28,5
78	„	„	Rubus eubatus	—	29,4
79	„	„	Rubus idaeus	—	32,4
80	„	„	Fragaria vesca	32,3	18,2
81	„	„	Geum rivale	32,5	—
82	„	„	Alchimilla vulgaris	—	30,5
83	„	„	Rosa indica moschata	31,0	4,7
84	„	„	Rosa canina	30,3	22,9
85	„	„	Prunus cerasus	—	28,2
86	„	„	Prunus laurocerasus	—	30,8
87	„	„	Prunus persica	30,0	—
88	„	Leguminosae	Cassia angustifolia	—	28,8
89	„	„	Baptisia australis	31,5	—
90	„	„	Lupinus polyphyllus	31,2	—
91	„	„	Cytisus ratisbonensis	29,9	20,8
92	„	„	Trifolium pratense	—	30,3
93	„	„	Robinia pseudacacia	29,5	—
94	„	„	Lathyrus latifolius	30,8	19,0
95	„	„	Phaseolus vulgaris	31,3	—
96	„	Simarubaceae	Ailanthus glandulosa	30,4	—
97	Geraniales	Polygalaceae	Polygala amara	—	33,0
98	„	Euphorbiaceae	Euphorbia polychroma	29,0	—
99	„	Linaceae	Linum usitatissimum	32,1	—
100	Sapindales	Buxaceae	Buxus sempervirens	—	31,9
101	„	Celastraceae	Evonymus europaeus	28,2	—
102	„	Aceraceae	Acer campestris	29,1	—
103	„	Hippocastanaceae	Aesculus hippocastanum	31,3	31,5
104	„	Balsaminaceae	Impatiens noli tangere	30,4	—
105	Malvales	Tiliaceae	Tilia cordifolia	29,0	—
106	„	Malvaceae	Malva silvestris	—	29,2
107	„	„	Althaea officinalis	—	29,5
108	„	Bombacaceae	Eriodendrum anfractuosum	31,5	—
109	Parietales	Dilleniaceae	Wormia excelsa	31,3	—
110	„	Guttiferae	Hypericum perforatum	30,2	—
111	„	Dipterocarpaceae	Shorea meranti	32,1	—
112	„	Violaceae	Viola odorata	—	30,2

Nr.	Ordnung	Familie	Gattung, Art	Phytolzahl a) bei raschem Extrahieren	Phytolzahl b) bei langsamem Extrahieren
113	Parietales	Passifloraceae	Passiflora coerulea	33,9	—
114	Myrtiflorae	Lecythidaceae	Barringtonia spicata	29,8	—
115	"	Oenotheraceae	Epilobium montanum	30,9	—
116	"	Hallorrhagidaceae	Myriophyllum verticillatum	26,0	—
117	Umbelliflorae	Araliaceae	Hedera helix	—	29,2
118	"	Umbelliferae	Sanicula europaea	—	31,6
119	"	"	Apium graveolens	—	28,8
120	"	"	Petroselinum sativum	32,5	8,1
121	"	"	Carum carvi	—	29,7
122	"	"	Angelica silvestris	—	29,2
123	"	"	Heracleum spondylium	31,5	3,5
124	"	"	Daucus carota	32,1	—
125	"	Cornaceae	Cornus sanguinea	—	32,1
126	Primulales	Primulaceae	Primula elatior	—	28,5
127	"	"	Lysimachia vulgaris	30,2	—
128	Contortae	Oleaceae	Fraxinus excelsior	27,3	25,0
129	"	"	Ligustrum vulgare	30,5	—
130	"	Loganiaceae	Strychnos nux vomica	35,8	—
131	"	Gentianaceae	Menyanthes trifoliata	33,5	23,1
132	"	Apocynaceae	Vinca pervinca	30,9	—
133	Tubiflorae	Convolvulaceae	Convolvulus sepium	30,4	26,4
134	"	Borraginaceae	Symphytum officinale	31,9	30,1
135	"	"	Borrago officinalis	26,3	—
136	"	"	Anchusa italica	32,7	—
137	"	"	Trachystemon orientale	31,8	—
138	"	"	Pulmonaria officinalis	—	31,6
139	"	"	Myosotis palustris	—	33,2
140	"	Verbenaceae	Verbena officinalis	28,5	5,5
141	"	Labiatae	Ajuga reptans	32,0	—
142	"	"	Marrubium vulgare	—	31,3
143	"	"	Betonica officinalis	—	26,3
144	"	"	Glechoma hederacea	—	29,1
145	"	"	Melittis melissophyllum	33,0	10,5
146	"	"	Leucas linifolia	25,6	—
147	"	"	Lamium maculatum	33,2	5,1
148	"	"	Lamium orvata	32,2	20,2
149	"	"	Galeobdolon luteum	—	28,0
150	"	"	Galeopsis tetrahit	31,4	1,8
151	"	"	Stachys silvatica	31,9	4,1

Nr.	Ordnung	Familie	Gattung, Art	Phytolzahl a) bei raschem Extrahieren	Phytolzahl b) bei langsamem Extrahieren
152	Tubiflorae	Labiatae	Salvia pratensis	—	30,5
153	„	„	Salvia splendens	—	30,4
154	„	„	Melissa officinalis	—	30,9
155	„	„	Satureja hortensis	—	29,2
156	„	„	Origanum majorana	—	30,2
157	„	„	Koellia albescens	—	31,5
158	„	„	Hyssopus officinalis	—	32,0
159	„	„	Mentha aquatica	—	29,2
160	„	„	Mentha piperita	—	30,8
161	„	„	Pogostemon patchouly	32,2	28,2
162	„	„	Hyptis capitata	29,9	—
163	„	Solanaceae	Atropa Belladonna	29,5	18,0
164	„	„	Hyoscyamus niger	—	27,0
165	„	„	Capsicum annuum	32,4	—
166	„	„	Solanum lycopersicum	31,9	—
167	„	„	Solanum tuberosum	—	30,4
168	„	„	Solanum dulcamara	28,3	—
169	„	„	Datura stramonium	29,7	2,0
170	„	Scrophulariaceae	Verbascum thapsus	29,4	—
171	„	„	Scrophularia nodosa	25,3	5,1
172	„	„	Paulownia tomentosa	28,9	6,4
173	„	„	Veronica chamaedrys	28,5	—
174	„	„	Digitalis purpurea	—	28,3
175	„	„	Euphrasia officinalis	28,9	—
176	„	„	Rhinanthus hirsutus	33,9	—
177	„	Bignoniaceae	Catalpa bignonioides	29,4	—
178	„	Acanthaceae	Acanthus mollis	30,3	—
179	„	„	Sanchezia nobilis	31,3	—
180	Plantaginales	Plantaginaceae	Plantago lanceolata	—	29,2
181	Rubiales	Rubiaceae	Asperula odorata	—	28,7
182	„	Caprifoliaceae	Sambucus nigra	32,9	26,9
183	„	„	Lonicera xylosteum	30,5	—
184	„	„	Viburnum lantana	—	28,2
185	„	Valerianaceae	Valeriana officinalis	31,0	—
186	„	Dipsacaceae	Knautia silvatica	30,3	—
187	Campanulatae	Cucurbitaceae	Cucurbita pepo	30,3	—
188	„	Campanulaceae	Campanula trachelium	29,3	—
189	„	Compositae	Helianthus annuus	29,7	—
190	„	„	Dahlia variabilis	—	31,1

Nr.	Ordnung	Familie	Gattung, Art	Phytolzahl a) bei raschem Extrahieren	Phytolzahl b) bei langsamem Extrahieren
191	Campanulatae	Compositae	Achillea millefolium	—	29,4
192	"	"	Tanacetum vulgare	—	30,1
193	"	"	Tussilago farfara	—	27,7
194	"	"	Arnica montana	—	30,8
195	"	"	Cirsium oleraceum	33,1	—
196	"	"	Cnicus benedictus	—	29,1
197	"	"	Taraxacum officinale	—	32,2
198	"	"	Lactuca sativa	30,8	—
199	"	"	Prenanthes purpurea	30,5	—
200	"	"	Scorzonera hispanica	29,4	—

Analytische Belege für die Phytolzahlen. [1]

(Phäophytin in g, Phytol in g.)

Nr. 2b	2,0082 : 0,5969	26b	1,2556 : 0,3811
3a	0,2919 : 0,0876	27b	1,2123 : 0,3888
5a	0,3563 : 0,1154	28b	0,3396 : 0,1106
6b	1,2000 : 0,2059	29b	0,1107 : 0,0309
7a	0,6118 : 0,1763	30a	0,3471 : 0,1110
9b	1,2436 : 0,2807	31b	0,4538 : 0,1291
12b [2]	0,3981 : 0,1172	32b	1,2338 : 0,3726
13b	0,5745 : 0,1828	33b	1,2550 : 0,4049
14b	0,6830 : 0,2108	35b	0,3780 : 0,1107
15a	0,4794 : 0,1458	36a	1,7367 : 0,5549
16a	0,1131 : 0,0314	37a	0,5[illegible]28 : 0,1741
17a	0,0969 : 0,0329	38 a	0,4008 : 0,1241
18a	0,2381 : 0,0751	38 b	1,0080 : 0,1823
19b	1,2645 : 0,3731	39b	0,7170 : 0,2210
20a	0,0986 : 0,0346	41a	0,6306 : 0,1842
21b	1,2175 : 0,3463	43a	0,3769 : 0,1014
22b	1,1775 : 0,3780	45a	0,2925 : 0,0892
24a	0,4673 : 0,1314	46a	0,3650 : 0,1142
25a	0,1226 : 0,0426	47a	1,2026 : 0,3692

[1]) Die analytischen Daten für 70 Beispiele sind in der VII. Abhandlung angeführt worden.

[2]) Diese Bestimmung wird zur Korrektur eines Druckfehlers in der früheren Arbeit angeführt.

Nr. 48 a	0,1716 : 0,0566	Nr. 95 a	0,5916 : 0,1853
49 a	0,6379 : 0,2054	96 a	0,1671 : 0,0508
50 b	0,5676 : 0,1575	98 a	0,0668 : 0,0194
51 a	0,8094 : 0,2442	99 a	0,2459 : 0,0791
52 a	0,8740 : 0,2729	101 a	0,3469 : 0,0977
53 b	1,1287 : 0,3579	102 a	0,8970 : 0,2609
54 b	0,2333 : 0,3852	103 a	0,5519 : 0,1726
56 b	1,2034 : 0,3763	103 b	1,0266 : 0,3219
57 b	1,1982 : 0,3697	104 a	0,5899 : 0,1794
58 a	0,8875 : 0,2752	105 a	0,5532 ; 0,1606
59 a	0,1425 : 0,0335	108 a	0,4928 : 0,1582
59 b	0,6896 : 0,0348	109 a	0,9992 : 0,3127
60 b	0,6130 : 0,1883	110 a	0,1692 : 0,0511
61 b	0,3124 : 0,0972	111 a	0,9312 : 0,2933
62 a	0,3896 : 0,1084	113 a	0,3951 : 0,1339
63 a	0,6323 : 0,2034	114 a	0,2065 : 0,0616
64 a	0,3088 : 0,0797	115 a	0,4149 : 0,1281
67 a	0,3038 : 0,0929	116 a	0,4683 : 0,1217
69 a	0,2800 : 0,0855	118 b	1,1253 : 0,3561
71 a	0,6026 : 0,1797	120 a	0,1291 : 0,0418
71 b	1,2471 : 0,1439	120 b	1,1735 : 0,0947
72 a	0,1648 : 0,0526	121 b	0,8318 : 0,2471
72 b	0,8316 : 0,1901	123 a	0,6264 : 0,1972
73 a	0,2661 : 0,0922	123 b	1,2016 : 0,0414
74 a	0,6494 : 0,2067	124 a	0,7689 : 0,2468
75 a	0,1488 : 0,0467	126 b	1,3452 : 0,3881
75 b	0,5461 : 0,0154	127 a	0,2382 : 0,0719
77 b	0,5195 : 0,1480	128 a	0,3103 : 0,0847
80 b	0,9663 : 0,1756	129 a	0,7554 : 0,2301
81 a	0,3771 : 0,1237	130 a	0,0947 : 0,0339
82 b	1,2835 : 0,3920	131 a	0,3060 : 0,1024
83 a	0,7729 : 0,2395	132 a	0,2362 : 0,0731
83 b	0,4167 : 0,0195	133 a	0,5788 : 0,1762
84 a	0,4880 : 0,1481	133 b	0,2807 : 0,0741
84 b	0,0907 : 0,0208	134 a	0,5557 : 0,1773
87 a	0,2290 : 0,0689	134 b	0,3964 : 0,1191
89 a	0,2348 : 0,0740	135 a	0,2345 : 0,0618
90 a	0,7110 : 0,2217	136 a	0,1200 : 0,0392
91 a	0,2038 : 0,0609	137 a	1,1928 : 0,3794
91 b	0,2948 : 0,0612	139 b	0,8091 : 0,2683
92 b	0,1833 : 0,0555	140 a	0,4103 : 0,1171
93 a	0,6779 : 0,1998	141 a	1,2116 : 0,3875
94 a	0,3863 : 0,1188	145 a	0,1613 : 0,0532
94 b	0,7377 : 0,1400	145 b	1,4883 : 0,1573

Nr. 146a	0,0959 : 0,0245	173a	0,3566 : 0,1016
147 a	0,3471 : 0,1153	175a	0,4256 : 0,1232
147 b	0,6752 : 0,0344	176a	0,0605 : 0,0205
148 a	0,6072 : 0,1955	177a	0,3366 : 0,0991
148 b	0,3890 : 0,0784	178a	0,3472 : 0,1053
149b	1,2864 : 0,3602	179a	0,4019 : 0,1259
150a	0,2954 : 0,0927	180b	1,2308 : 0,3593
151a	0,3280 : 0,1045	181b	0,7767 : 0,2333
152b	0,7960 : 0,2424	182a	0,3010 : 0,0989
153b	0,4707 : 0,1431	183a	1,1424 : 0,3479
157b	0,2903 : 0,0915	185a	0,4837 : 0,1500
161 a	0,0892 : 0,0287	186a	0,8574 : 0,2599
161 b	0,3074 : 0,0868	187a	0,7961 : 0,2412
162a	0,4926 : 0,1474	188a	0,4024 : 0,1177
163a	0,6770 : 0,1997	189a	0,8277 : 0,2460
165a	0,4896 : 0,1589	190b	0,5712 : 0,1779
166a	0,3005 : 0,0957	192b	0,4141 : 0,1176
168a	0,3932 : 0,1113	195a	0,2325 : 0,0770
169a	1,6972 : 0,5037	198a	0,1312 : 0,0404
170a	0,2465 : 0,0724	199a	0,4845 : 0,1479
171a	0,7270 : 0,1840	200a	0,3366 : 0,0988
172 a	0,3571 : 0,1031		
172 b	0,3514 : 0,0225		

Analysen einiger Phytolpräparate.

Zur Bestätigung der Identität sind noch einige Präparate von Phytol analysiert worden; wie bei den früheren Bestimmungen fallen die Werte für Wasserstoff bei den genauesten Analysen etwas zu tief aus.

Phytol aus einer Grünalge (Codium):

I. 0,1864 g gaben 0,5516 CO_2 und 0,2253 H_2O.

II. 0,2149 g „ 0,6389 CO_2 „ 0,2599 H_2O.

Phytol aus Weizen (Triticum):

III. 0,2032 g gaben 0,6008 CO_2 und 0,2466 H_2O.

Phytol aus Iris:

IV. 0,1740 g gaben 0,5134 CO_2 und 0,2093 H_2O.

Phytol aus Musa textilis:

V. 0,2500 g gaben 0,7442 CO_2 und 0,2999 H_2O.

Phytol aus Spinat (Spinacea):

VI. 0,2226 g gaben 0,6593 CO_2 und 0,2704 H_2O.

Phytol aus Roßkastanie (Aesculus):

VII. 0,0939 g gaben 0,2789 CO_2 und 0,1121 H_2O.

Phytol aus Salbei (Salvia):

VIII. 0,0895 g gaben 0,2653 CO_2 und 0,1088 H_2O.

Phytol aus Hyssopus:

IX. 0,1499 g gaben 0,4441 CO_2 und 0,1814 H_2O.

X. 0,1270 g „ 0,3768 CO_2 „ 0,1542 H_2O.

Phytol aus Datura:

XI. 0,2014 g gaben 0,5963 CO_2 und 0,2420 H_2O.

	Ber. für	Gef.					
	$C_{20}H_4O$	I	II	III	IV	V	VI
C	80,99	80,70	81,07	80,64	80,47	81,19	80,78
H	13,61	13,53	13,53	13,58	13,46	13,41	13,59
		VII	VIII	IX	X	XI	
C	80,99	81,01	80,93	80,80	80,92	80,76	
H	13,61	13,36	13,60	13,54	13,59	13,45	

Die basischen Spaltungsprodukte der Phäophytine.

Das Material für die Phytolbestimmungen war zugleich wertvoll für den Vergleich des Chlorophylls aus zahlreichen Pflanzen hinsichtlich des stickstoffhaltigen Bestandteiles, des Phytochromins. Das Ergebnis war sehr einfach: in sämtlichen Fällen traten ausschließlich oder überwiegend die beiden Spaltungsprodukte auf, die schon in der Untersuchung von Willstätter, Hocheder und Hug als fast alleinige Produkte der Hydrolyse aus den meisten Phäophytinpräparaten erhalten worden sind. Wir haben nun aus weiteren 125 Pflanzenarten das Phytochlorin *e* und Phytorhodin *g* isoliert und wir sind dabei keiner Ausnahme begegnet. Das Mengenverhältnis des Chlorins zum Rhodin war allerdings schwankend und es zeigte sich, daß bei längerem Kochen des Phäophytins mit alkoholischer Kalilauge oder bei Anwendung von sehr starker Lauge die Ausbeute an Rhodin sich verminderte. Unsere gewöhnliche Weise der Verseifung war zwei- bis dreistündiges Kochen mit 24 prozentiger methylalkoholischer Kalilauge, von welcher 5 ccm für 1 g Phäophytin angewandt wurden.

Das Phytochlorin *e* und Phytorhodin *g* waren oft von etwas schwächer basischem Phytochlorin begleitet,

das in 11 prozentige Salzsäure ging. Mitunter (z. B. bei Rosa indica moschata) beobachteten wir nur bei kurzem Extrahieren die normalen Spaltungsprodukte, dagegen bei langsamem Extrahieren an Stelle des Phytorhodins *g* ein viel stärker basisches Phytorhodin, das seiner ätherischen Lösung schon durch einprozentige Salzsäure reichlich entzogen wurde.

In einem Teile dieser Untersuchung hat Herr L. Forsén uns vortrefflich unterstützt; wir danken ihm dafür bestens.

Untersuchungen über Chlorophyll;

von *Richard Willstätter*.

(**Mitteilung** aus dem chemischen Laboratorium des schweizerischen Polytechnikums.)

XI. Über Chlorophyllase;

von *Richard Willstätter* und *Arthur Stoll*.

(Eingelaufen am 10. Oktober 1910.)

Inhaltsübersicht.

I. Einleitung.

Die voranstehende Untersuchung hat ergeben, daß das Chlorophyll stets Phytol enthält und zwar als ein Drittel des Moleküls. Daraus folgt, daß in dem krystallisierten Chlorophyll von Borodin, das frei von Phytol ist, kein unverändertes natürliches Pigment vorliegt. Es ist nun die Frage zu untersuchen, durch was für eine Reaktion die Borodinschen Krystalle gebildet werden.

Borodin[1]) selbst, der beim Behandeln mikroskopischer Schnitte grüner Blätter mit Alkohol und Austrocknen der Präparate unter Deckgläsern die Chlorophyllkrystalle entdeckt hat, zweifelte daran, ob die merkwürdigen Gebilde reines krystallisiertes Chlorophyll seien, oder viel wahrscheinlicher eine bestimmte chemische Verbindung des Chlorophylls mit einem noch unbekannten Stoffe.

N. A. Monteverde[2]) hat in seiner Untersuchung über „Das Absorptionsspektrum des Chlorophylls“ beobachtet, daß in den alkoholischen Extrakten aus grünen Blättern sich stets zwei grüne Farbstoffe befinden: amorphes und krystallisiertes Chlorophyll. In den lebenden Blättern aber, nahm Monteverde an, sollte nur das

---

[1]) Botanische Zeitung **40**, 608 (1882).
[2]) Acta Horti Petropolitani **13**, Nr. 9, 123 (1893).

krystallisierende Chlorophyll enthalten sein, „da dieses, ebenso wie der grüne Farbstoff lebender Blätter, im Petroläther unlöslich ist“.

Das phytolhaltige (d. i. das sog. amorphe) Chlorophyll kann indessen nicht aus dem phytolfreien bei oder nach der Extraktion hervorgehen. Auch braucht es nicht auf Unlöslichkeit in Petroläther zu beruhen, wenn der grüne Farbstoff der Blätter von diesem nicht extrahiert wird. Vielmehr gründet sich das Verhalten der Blätter gegen dieses Lösungsmittel[1]) nach A. Arnaud[2]) darauf, daß das Chlorophyll durch Kapillarkräfte im Blattgewebe zurückgehalten wird, nach der ähnlichen Anschauung von M. Tswett[3]) ist es begründet in der Bindung des Farbstoffes an das Skelett der Chloroplasten durch molekulare Adsorptionskräfte. R. Willstätter und M. Benz[4]) haben das krystallisierte Chlorophyll darzustellen gelehrt und es zum ersten Mal chemisch untersucht; es war ein nützlicher Schritt, so lange das phytolhaltige Chlorophyll noch nicht isoliert werden konnte, einen Farbstoff der Untersuchung zugänglich zu machen, der noch mit dem Pigment des Blattes in wesentlichen Merkmalen übereinstimmt: im Absorptionsspektrum, in der chemischen Indifferenz, dem Magnesiumgehalt und in den Spaltungsprodukten Phytochlorin und Phytorhodin. Die Art und Weise der Bildung der Borodinschen Krystalle ist von Willstätter und Benz nicht untersucht worden. Wohl

---

[1]) Das Verhalten der Blätter gegen Petroläther ist nicht, wie W. Palladin und E. Stanewitsch [Biochem. Zeitschr. **26**, 357 (1910) und Berichte der Deutschen Botan. Gesellsch. **28**, 120 (1910)] annehmen, dafür beweisend, daß das Chlorophyll in der Pflanze in chemisch gebundenem Zustand enthalten ist, nämlich an Phosphatide (Lipoide) gebunden. Wenn man Chlorophyll aus Lösungen in völlig extrahiertes Pflanzenmehl oder in Tierkohle überführt, so tritt es wieder in dieselbe physikalische Bindung, die von Benzin nicht gelöst wird.

[2]) Compt. rend. **100**, 751 (1885).

[3]) Arbeit. d. Naturf. Ges. Kasan **35**, 86 (1901).

[4]) Diese Annalen **358**, 267 (1907).

mußte es auffallen[1]), daß frische Blätter, um durch Ausziehen mit Alkohol und Überführen in Äther oder Petroläther das Chlorophyll zum Auskrystallisieren zu bringen, längere Zeit mit dem Lösungsmittel zu behandeln waren. Und es erschien daher als recht gut möglich, „daß dabei eine Veränderung im Molekül des Chlorophylls erfolgt, die seine Löslichkeitsverhältnisse und sein Krystallisationsvermögen beeinflußt".

Klarer und richtiger hat M. Tswett über das Verhältnis von genuinem zu krystallisiertem Chlorophyll geurteilt. Er spricht mit Bestimmtheit aus, daß das krystallisierbare Chlorophyll erst durch die Behandlung der Blätter bei der Extraktion entstehe. Seine ausführliche Untersuchung[2]): „Physikochemische Struktur des Chlorophyllkornes" ist leider nur russisch in den Arbeiten der Naturf. Gesellschaft Kasan erschienen; kleinere Auszüge sind in Tswetts spätere Mitteilungen übergegangen, namentlich in die neue Abhandlung[3]): „Über die Natur des sog. krystallisierbaren Chlorophylls".

Tswett betont hauptsächlich den Gegensatz zwischen der Unlöslichkeit des krystallisierbaren Chlorophylls in Petroläther und der Löslichkeit des möglichst rasch aus den Blättern isolierten Chlorophylls. Beweisend ist dieses Argument allerdings nicht. Willstätter und Benz hatten nämlich angenommen, Chlorophyll zeige in reinem Zustand andere Löslichkeitsverhältnisse als im Gemisch mit einer großen Menge von Begleitern. Und in der Tat ist in einer unveröffentlichten Arbeit von Willstätter und Hug das phytolhaltige Chlorophyll rein dargestellt worden und es hat sich als fast unlöslich[4]) in Petroläther erwiesen. Nach Tswett aber ist die normale Kraussche

---

[1]) R. Willstätter, F. Hocheder und E. Hug, diese Annalen **371**, 6 (1909).

[2]) Bd. **35**, 1901; 268 Seiten.

[3]) Biochem. Zeitschr. **10**, 414 (1908).

[4]) Löslich ist es indessen in alkoholhaltigem Petroläther, also in der petrolätherischen Schicht bei der Kraus schen Reaktion.

Reaktion, die Überführbarkeit des Chlorophylls aus Weingeist in Petroläther, „ein Gesetz[1]) für jeden normalen Chlorophyllauszug“, Abweichungen davon deuten auf die Veränderung der Pigmente hin. Daher betrachtet[2]) Tswett das grüne Pigment von Borodin als „eine Verbindung der Chlorophylline mit einem dritten, unbekannten Stoff“, die „unter Einwirkung noch unbekannter Faktoren des Zellchemismus aus den genuinen Chlorophyllinen entsteht“.[3])

Mit dieser Betrachtung des krystallisierten Chlorophylls ist die Frage aufgeworfen, aber nicht gelöst, welche Reaktion seine Bildung bedingt.

Wir haben gefunden, daß in den chlorophyllhaltigen Pflanzen aller Klassen ein Enzym vorkommt, in manchen Pflanzen reichlich, in andern spärlich, das bei der Behandlung der frischen oder getrockneten Blätter mit Alkohol die Alkoholyse des Chlorophylls bewirkt. Dabei wird Phytol abgespalten.

Die Untersuchung der Reaktion war zunächst gehemmt durch einen experimentellen Fehler. Wir hatten im krystallisierten Chlorophyll zwei Methoxylgruppen nach Zeisel bestimmt und das Jodmethyl identifiziert[4])

---

[1]) Arbeit. d. Naturf. Ges. Kasan **35**, 108 (1901).

[2]) Arbeit. d. Naturf. Ges. Kasan **35**, 111 (1901).

[3]) Die Anerkennung der Untersuchung von Tswett ist uns durch manche z. T. noch nicht gelöste Widersprüche zwischen seinen und unseren Beobachtungen erschwert worden. Tswett beschreibt die völlige Umkehrung der Krausschen Reaktion nämlich auch bei Pflanzen wie Urtica, die unter den üblichen Bedingungen keine Borodinschen Krystalle liefern und bei denen wir die Umkehrung nicht erreichten [R. Willstätter, F. Hocheder uud E. Hug, diese Annalen **371**, 7 (1909)]. Auch erzielt Tswett diese Umkehrung durch Behandlung mit Chloroform, Benzol und Äther. So kann das krystallisierte Chlorophyll nicht entstehen. Erst jetzt ist es erklärlich, daß dabei Hydrolyse des Chlorophylls stattfindet. Es sind gewiß sehr verschiedenartige Änderungen des Chlorophylls, welche die Umkehrung der Krausschen Reaktion bedingen.

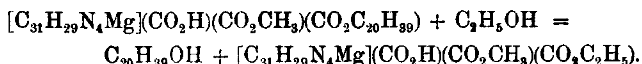
[4]) R. Willstätter, F. Hocheder, E. Hug, diese Annalen **371**, 26 (1909).

nach der Angabe von F. Feist[1]) in Form von Trimethylphenylammoniumjodid. Dieses Verfahren war irreführend. Man arbeitet mit einer alkoholischen Dimethylanilinlösung. Es zeigt sich, daß damit Jodmethyl reagiert, Jodäthyl nicht. Und so haben wir dieses bei der qualitativen Prüfung des Jodalphyls neben dem Jodmethyl übersehen. Als wir in einer noch unveröffentlichten Untersuchung von Willstätter und Utzinger statt einer 10-prozentigen alkoholischen Lösung unverdünntes Dimethylanilin anwandten, krystallisierte rasch Trimethylphenylammoniumjodid, langsam Dimethyläthylphenylammoniumjodid aus. Dann haben wir Dimethylanilin ersetzt durch alkoholisches Trimethylamin, dessen Jodmethylat und Jodäthylat quantitativ entstehen und sich schön trennen lassen.

Das krystallisierte Chlorophyll enthält nicht zwei Methoxylgruppen, sondern ein Methoxyl und ein Äthoxyl, während das phytolhaltige ein Methoxyl neben einem Phytolrest aufweist.

In alkoholischer Lösung erleidet Chlorophyll keine Änderung. Aber unter der Wirkung des Enzyms wird es durch den Alkohol umgewandelt, also bei der Einwirkung der Blattsubstanz auf den Extrakt. *Dabei finden wir in jeder Phase der Reaktion den eintretenden Äthylalkohol äquivalent dem abgespaltenen Phytol. Die Reaktion ist daher Alkoholyse des Chlorophylls.*

Chlorophyll enthält drei Carboxyle. Eines ist wahrscheinlich frei, ein zweites mit Methylalkohol, das dritte mit Phytol verestert. Einzig und allein dieses reagiert unter der Enzymwirkung mit dem Alkohol, gemäß der Gleichung:



$$[C_{31}H_{29}N_4Mg](CO_2H)(CO_2CH_3)(CO_2C_{20}H_{39}) + C_2H_5OH = C_{20}H_{39}OH + [C_{31}H_{29}N_4Mg](CO_2H)(CO_2CH_3)(CO_2C_2H_5).$$

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2094 (1900). — H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen. II. Aufl., S. 725.

Das Enzym zählt zu den Esterasen, aber es läßt sich in seiner Wirkung nicht durch andere Esterasen vertreten, durch die Lipase aus Ricinussamen und die Pankreaslipase. Andererseits ist für das in den Blättern aufgefundene Enzym das Chlorophyll spezifisches Substrat. Man kann ihm noch Phäophytin unterschieben, aber es reagiert damit schon schlechter, und mit einem gewöhnlichen Wachse, z. B. Walrat, ist noch keine Reaktion erzielt worden. Wir schlagen daher für die neue Esterase nach ihrem Substrat den Namen „*Chlorophyllase*" vor. Dieses Enzym, das in außerordentlicher Verbreitung das Chlorophyll begleitet, wird in der Pflanze nicht ohne Bedeutung für das Chlorophyll sein. Es ist wahrscheinlich, daß die Chlorophyllase die Synthese der Phytolestergruppe vermittelt.

Für die Alkoholyse, die sich mit der Chlorophyllase so schön ausführen läßt, hat A. Haller[1]) in seinen wichtigen Untersuchungen eine Methode gefunden in der Einwirkung von alkoholischer Chlorwasserstoffsäure auf Fette und Wachse. Die Säureempfindlichkeit des Chlorophylls verbietet die Anwendung des Verfahrens von Haller. Mit den bekannten lipatischen Enzymen ist eine Alkoholyse noch nicht ausgeführt worden, und es ist auch uns weder mit Ricinus- noch mit Pankreaslipase eine Alkoholyse gelungen.

Die Dynamik der Chlorophyllasewirkung haben wir zu untersuchen begonnen. Die physikalisch-chemische Behandlung ist noch nicht erschöpfend, aber so weit, wie wir sie geführt haben, war sie notwendig zur Erklärung der Beobachtungen, und nützlich, um der präparativen Behandlung des Chlorophylls neue Wege zu erschließen. Nach der Äthanolyse, aber unter anderen Bedingungen ist die Methanolyse gelungen, durch die sehr charakteristische Methylderivate des Chlorophylls

---

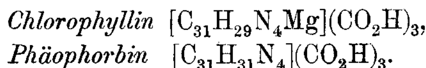
[1]) Compt. rend. **143**, 657 (1906); **144**, 462 (1907); **146**, 259 (1908). — A. Haller und Youssoufian, Compt. rend. **143**, 803 (1906).

entstehen, sowie die Hydrolyse des Chlorophylls, die wir in feuchter ätherischer Lösung des Phytolesters ausführen.

Die Reaktionsmöglichkeiten, die das Enzym bietet (das Pigment von Borodin ist jetzt nicht mehr das einzige krystallisierte Chlorophyll), erheischen eine Erweiterung der Nomenklatur. Die freie Tricarbonsäure, die dem Chlorophyll zugrunde liegt, ist Chlorophyllin genannt worden. Für den Monomethylester, der durch Hydrolyse des Chlorophylls entsteht, schlagen wir den Namen „*Chlorophyllid*" vor, und für das magnesiumfreie Derivat „*Phäophorbid*". Von diesen wichtigen Stammsubstanzen leiten sich Reihen von Alphylverbindungen ab:

Chlorophyllid,	*Phäophorbid*,
Phytylchlorophyllid = *Chlorophyll*,	*Phytylphäophorbid* = *Phäophytin*,
Äthylchlorophyllid = *Chlorophyll* von Borodin,	*Äthylphäophorbid* (bisher Phäophorbin genannt),
Methylchlorophyllid,	*Methylphäophorbid*.

Nur eine kleine Änderung wird dadurch erforderlich. Das nur vorläufig beschriebene „Phäophorbin", das magnesiumfreie Derivat des „krystallisierten Chlorophylls", über welches eine ausführliche Arbeit noch zu veröffentlichen ist, soll *Äthylphäophorbid* heißen und die magnesiumfreie Tricarbonsäure, die Muttersubstanz des Phäophytins, die in naher Beziehung zum Phytochlorin und Phytorhodin steht, ist künftig „*Phäophorbin*" zu nennen:



Chlorophyllin $[C_{31}H_{29}N_4Mg](CO_2H)_3$,
Phäophorbin $[C_{31}H_{31}N_4](CO_2H)_3$.

II. Methode der Untersuchung.

Die Veränderung, welche das Chlorophyll bei der Berührung seiner alkoholischen Lösung mit der Blattsubstanz erleidet, besteht im Verlust von Phytol und in der Aufnahme von Äthylalkohol. Der Gang der Reak-

tion kann daher entweder durch die Ermittelung der Phytolzahl oder des Äthoxyls bestimmt werden an dem schwer löslichen Chlorophyllderivat, das durch Behandlung mit Oxalsäure abgeschieden wird.

1. Die Chlorophyllösungen.

Die voranstehende Arbeit von Willstätter und Oppé weist nach, daß es notwendig ist, die getrockneten Pflanzen rasch zu extrahieren, um den wahren Phytolgehalt des Chlorophylls zu finden. Das Sinken der Phytolzahl bei längerer Dauer der Extraktion wird nicht durch eine Reaktion in der Chlorophyllösung bedingt; es erfolgt nur bei der fortdauernden Einwirkung der Blattsubstanz auf den Extrakt. Läßt man nämlich den filtrierten Extrakt für sich stehen, so ändert sich die Phytolzahl nicht.

a) Galeopsis tetrahit gab bei raschem Extrahieren die Phytolzahl 31,3 (0,2954:0,0927 g). Derselbe Extrakt gab nach zehntägigem Stehen mit gefälltem Calciumcarbonat die Phytolzahl 30,9 (0,4041:0,1249 g). Der Extrakt mit dem zugehörigen extrahierten Galeopsismehl drei Tage unter zeitweisem Schütteln angesetzt, liefert Phäophorbid mit 2,7 Proz. Phytol (0,7473:0,0204 g).

b) Extrakt aus Urtica dioica ergab bei schneller Verarbeitung die Phytolzahl 32,2 (0,6379 : 0,2054 g), beim Stehen des klaren Extraktes nach 33 Tagen 31,2 (0,5505:0,1718 g), hingegen bei ebenso langem Stehen der Chlorophyllösung mit dem Bodenkörper nur 21,1 Proz. Phytol (0,5753:0,1218 g).

Um für unsere Untersuchung Lösungen von möglichst unversehrtem Rohchlorophyll zu gewinnen, extrahieren wir daher die gemahlenen Blätter nach der von Willstätter und Oppé beschriebenen *„raschen Methode“* und zwar auf eine neue Weise, nach dem *„Nutschenverfahren“*, das sich bei unsern Arbeiten mit größeren Quantitäten außerordentlich bewährt hat.

1 kg Galeopsismehl wird in einer Porzellanschale

während 5 Minuten mit 0,5 Liter Alkohol (96 prozentig) angefeuchtet, gleichmäßig bearbeitet und dann auf die Nutsche dicht aufgeschichtet. Hierauf gießt man 0,5 Liter Alkohol auf und beginnt mit dem Maschinenvakuum kurz anzusaugen. Endlich wird unter abwechselndem Zugießen und Absaugen noch etwa 1 Liter Alkohol nachgefüllt. In 20 Minuten, vom Beginn des Anfeuchtens gerechnet, ist 1 Liter Extrakt abgeflossen, der 3,7 g krystallisiertem Chlorophyll farbäquivalent[1]) ist.

Beim Nachwaschen mit Alkohol erhält man in weiteren 35 Minuten noch eine schwächere Lösung, nämlich 0,9 Liter mit 0,8 g Chlorophyllwert. Dann läßt sich dem Mehle bei quantitativem Extrahieren noch 1,1 g Chlorophyll entziehen, so daß also die Chlorophyllausbeute in dem brauchbaren Extrakt 65 Proz., die gesamte in einer Stunde extrahierte Menge 80 Proz. vom Chlorophyllgehalt des Materials beträgt. Bei vielen ähnlichen Versuchen mit der Nutsche fanden wir bestätigt, daß man durch rasches Extrahieren, also in etwa einer Stunde, nicht mehr als $^4/_5$ vom Chlorophyll in Lösung bringen kann; das letzte Fünftel geht schwerer aus dem Mehl heraus.

In etwa derselben Zeit und mit gleicher Ausbeute lassen sich auf der Nutsche auch 2—3 kg Pflanzenmehl verarbeiten.

Bei präparativen Arbeiten hat das Nutschenverfahren den Nachteil, daß die Ausbeute an Chlorophyll geringer ist als beim langsamen Extrahieren in der Flasche oder mit dem Perkolator. Ferner werden die Lösungen verdünnter als bei dem in der X. Abhandlung beschriebenen raschen Perkolieren. Die Nutschenextrakte haben aber den Vorteil, daß sie weniger von den Begleitstoffen des Chlorophylls enthalten und daß sie infolge ihrer größeren Reinheit relativ mehr Phäophytin abscheiden. Für den

---

[1]) Siehe die quantitative Bestimmung von Chlorophyll nach R. Willstätter, F. Hocheder und E. Hug, diese Annalen **371**, 11 (1909).

Vergleich verschiedenartiger Rohchlorophyllösungen führen wir den Quotienten ein: $\frac{\text{als Phäophytin gefälltes Chlorophyll}}{\text{gelöstes Chlorophyll}}$ und bezeichnen diese Zahl als *Fällungskoeffizienten*. Dieser Koeffizient ist bei den Nutschenextrakten und bei Schnellperkolaten vergleichsweise günstig, wie folgendes Beispiel zeigt:

18 kg Brennesselmehl wurden in zwei Perkolatoren 48 Stunden lang maceriert, dann perkoliert; sie lieferten 54 g Phäophytin, d. i. 3 g aus 1 kg.

Hingegen gewannen wir aus 44 kg Brennesseln in 4 Perkolatoren bei raschem Perkolieren an der Saugpumpe 208 g reines Phäophytin, d. i. 4,8 g aus 1 kg.

Für den Zweck der vorliegenden Untersuchung war es nicht wichtig, gute Ausbeute an Chlorophyll zu erzielen, sondern solche Lösungen, daß nach der Einwirkung des Enzyms die Ausfällung des Phäophytins in möglichst guter Ausbeute erfolgte. Wenn sich nämlich nur ein Bruchteil des Chlorophylls beim Ansäuern mit Oxalsäure abschied, so konnte eine Fraktionierung der Gemische von Phäophytin und Phäophorbid eintreten und dadurch der Wert der Phytolbestimmung beeinträchtigt werden. Andererseits durfte man nicht durch starkes Einengen und durch Zusatz von Wasser die Ausfällung vervollständigen, da sonst das Phäophytin weniger rein ausfiel und sich auch durch Umscheiden nicht zuverlässig rein erhalten ließ. Nur wenn wir Enzymreaktionen mit Wasserzusatz in der alkoholischen Lösung ausführten, so nahm das enzymhaltige Pflanzenmehl Verunreinigungen aus der Chlorophyllösung auf und das Phäophytin schied sich am Ende auf Zusatz der Oxalsäure reichlich und rein aus.

Da der Fällungskoeffizient bei den Nutschenextrakten ohne Einengen und Wasserzusatz immerhin nur etwa 0,6 betrug, so mußte geprüft werden, ob der ausfallende und der in der Mutterlauge hinterbleibende Anteil von Phäophytin in der Phytolzahl übereinstimmen.

a) Eine Chlorophyllösung aus Brennesseln gab nach

der enzymatischen Alkoholyse beim Ansäuern und zweitägigen Stehen 0,6 g Phäophytin mit der Phytolzahl 15,3 (0,3128 : 0,0480 g); die Mutterlauge lieferte beim Eindampfen auf die Hälfte und zweitägigen Stehen weitere 0,5 g mit 15,1 Proz. Phytol (0,3088 : 0,0468 g).

b) Ein Extrakt aus Galeopsis lieferte nach der Alkoholyse 0,75 g beim Stehen abgeschiedenes Phäophytin mit der Phytolzahl 2,4 (0,3809 : 0,0093 g); die Mutterlauge schied nach dem Einengen zum halben Volumen noch 0,45 g aus mit 3,8 Proz. unreinem Phytol (0,3475 : 0,0133 g).

Es hat sich also gezeigt, daß Phäophytin und Phäophorbid ungefähr in dem Verhältnis gemischt ausfallen, wie sie in der Lösung enthalten sind. Wir konnten uns daher in der Mehrzahl der Beispiele damit begnügen, den bei zweitägigem Stehen der angesäuerten Chlorophyllösung ausfallenden Anteil des Phäophytins zu analysieren.

2. *Phytolbestimmung.*

Die Phytolzahl haben wir für die Chlorophyllösungen vor und nach der Einwirkung der Chlorophyllase im wesentlichen nach der veröffentlichten Methode[1]) ermittelt, aber entsprechend dem neuen Zweck der Bestimmung mit größerer Genauigkeit. Wenn es sich aber darum handelt, die Phytolzahl des Phäophytins und Chlorophylls so hoch und genau als möglich zu bestimmen, so finden wir eine Verbesserung der Methode in der Extraktion mit Methylalkohol. Die Chlorophyllase wirkt nämlich, wie im folgenden gezeigt wird, in Holzgeist viel langsamer als in Weingeist. Wenn man daher mit Methylalkohol nach der raschen Methode extrahiert, so ist der Verlust an Phytol auf ein Minimum beschränkt. Holzgeist liefert allerdings verdünnte Extrakte und schlechte Ausbeute an Chlorophyll.

---

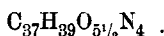
[1]) R. Willstätter, F. Hocheder und E. Hug, diese Annalen **371**, 18 (1909).

Nach dem Nutschenverfahren lieferten z. B. 500 g Heracleum einen halben Liter methylalkoholischen Extrakt mit dem Gehalt von 0,8 g krystallisiertem Chlorophyll; hingegen gewannen wir mit Äthylalkohol schon aus 250 g die gleiche Chlorophyllausbeute, wenn wir an der Nutsche einen halben Liter Extrakt absaugten.

Diesen Nachteil bei Anwendung von Methylalkohol würde man durch die Extraktion möglichst trockener Pflanzenmehle mit absolutem Äthylalkohol vermeiden, weil bei Verminderung des Wassergehaltes die Chlorophyllase gleichfalls langsamer reagiert als in den üblichen alkoholischen Extrakten.

	Phytolzahl mit Methylalkohol	Analyt. Belege	Phytholzahl mit Äthylalkohol	Analyt. Belege
Galeopsis	32,7	0,3666:0,1197	31,5	0,5652:0,1784
Heracleum	33,1	0,2210:0,0732	30,6	0,5100:0,1558

Die theoretische Phytolzahl ist nach unserer noch unvollständigen Kenntnis abzuleiten aus der Analyse des „krystallisierten Chlorophylls" (Äthylchlorophyllids) und seines magnesiumfreien Derivates. Dieses Chlorophyllid liefert zwei Phäophorbide (Äthylphäophorbide), a und b. Nach genauen Bestimmungen, die in einer Arbeit von Willstätter und Utzinger mitgeteilt werden sollen, kommt dem *Äthylphäophorbid* a die Formel zu:



$$C_{37}H_{39}O_{5^1/_2}N_4 \ .$$

Das *Phäophorbid* b steht ihm in der Zusammensetzung nahe. Wir legen daher der Ableitung die Formel des Phäophorbids a zugrunde, die in folgender Weise aufzulösen ist:



$$[C_{31}H_{31}N_4](CO_2H)(CO_2CH_3)(CO_2C_2H_5)-{}^1/_2H_2O \ .$$

Dann ist die analoge Phytolverbindung, *Phytylphäophorbid* oder *Phäophytin*



entweder I. $[C_{31}H_{31}N_4](CO_2H)(CO_2CH_3)(CO_2C_{20}H_{39})$



oder II. $[C_{31}H_{31}N_4](CO_2H)(CO_2CH_3)(CO_2C_{20}H_{39})-{}^1/_2H_2O$

und die Formel des *Chlorophylls (Phytylchlorophyllids)*

entweder I. $[C_{31}H_{29}N_4Mg](CO_2H)(CO_2CH_3)(CO_2C_{20}H_{39})$

oder II. $[C_{31}H_{29}N_4Mg](CO_2H)(CO_2CH_3)(CO_2C_{20}H_{39})-\frac{1}{2}H_2O$.

Vielleicht ist in diesen Formeln die Wasserstoffzahl um zwei zu erhöhen.

Wir nehmen nach den Formeln II. den theoretischen Phytolgehalt an:

$$\text{für Chlorophyll } \frac{296{,}3}{900} = 32{,}9$$

$$\text{für Phäophytin } \frac{296{,}3}{877{,}6} = 33{,}8\,.$$

Für die Phytolbestimmung haben wir zumeist etwa 0,5 g Phäophytin verseift. Die ätherische Phytollösung ist von Anfang an in einem Helmkolben mit haarfeiner Kapillare im Wasserbad und nach dem Umfüllen in das kleine Wägehelmkölbchen im Vakuum zur Gewichtskonstanz eingedampft worden. Bei wiederholten Bestimmungen differierten die Werte sehr wenig.

Ein Phäophytin aus Heracleum gab bei zwei Bestimmungen die Phytolzahl 29,5 und 29,6 (0,5201:0,1537 g; 0,5315:0,1573 g); ein alkoholysiertes Präparat gab die Phytolzahlen 23,0 und 23,2 (0,5433:0,1252 g; 0,3731:0,0857 g); ein anderes die Werte 25,6 und 25,7 (0,4213:0,1080 g; 0,3102:0,0798 g).

Der Fettgehalt des Kahlbaumschen Äthers bewirkte gewöhnlich einen Fehler von ungefähr + 0,2 Proz. bei Anwendung von 0,5 g Phäophytin und kompensierte wohl den unvermeidlichen Phytolverlust bei der Isolierung.

Je 200 ccm Äther lieferten 0,0033 g und 0,0028 g fettigen Rückstand; bei Ausführung aller Reinigungsmanipulationen wie bei einer Phytolbestimmung betrug der Rückstand nur 0,0012 g. In letzter Zeit gab unser Kahlbaumscher Äther viel mehr Rückstand; es ist daher vorzuziehen, stets frisch gereinigten und destillierten Äther für die Bestimmungen anzuwenden.

3. *Bestimmung des Äthoxyls.*

Wir haben die Bestimmungen nach der Methode von Zeisel ausgeführt. Chlorophyll und Phäophytin enthalten ein Methoxyl und nehmen bei der Einwirkung der Chlorophyllase unter den gewöhnlichen Bedingungen eine Äthoxylgruppe auf; die teilweise umgewandelten Präparate enthalten also in wechselndem Verhältnis Methoxyl und Äthoxyl. Es ist daher unzweckmäßig, die Resultate als Methoxyl oder Äthoxyl anzugeben; wir führen statt dessen den Begriff *Jodsilberzahl* ein, den Quotienten

$$\frac{\text{gefundenes AgJ}}{\text{angewandte Substanz}} \cdot 100 .$$

Die theoretische Jodsilberzahl des Äthylphäophorbids ist

$$\frac{469{,}6}{627{,}3} \cdot 100 = 74{,}9 .$$

Die Zahl des Phäophytins

$$\frac{234{,}8}{877{,}6} \cdot 100 = 26{,}8 .$$

Zwischen diesen beiden Werten liegen die Jodsilberzahlen der alkoholisierten Präparate.

Phäophytin z. B. aus Galeopsis von der Phytolzahl 31,3 gab die Jodsilberzahl 28,2 (0,2542 g gab 0,0746 g AgJ).

4. *Berechnung des umgewandelten Chlorophylls.*

a) *Aus der Phytolzahl:*

Der Bruchteil des umgewandelten Chlorophylls wird mit Hilfe der Phytolzahl eines Gemisches von Phäophytin und Äthylphäophorbid bestimmt, ohne daß er mit dieser Zahl proportional geht.

Das partiell alkoholysierte Phäophytin besteht aus unverändertem Phäophytin (x) und umgewandeltem, als Äthylverbindung vorhandenem (y). Das letztere wird für die Rechnung als Phäophytin (z) im Zustand vor der Reaktion ausgedrückt.

Das Phäophytin des ursprünglich vorhandenen

Chlorophylls ist $x + z$, das des umgewandelten ist z. Die Umwandlungszahl in Prozenten

$$u = \frac{z}{x+z} \cdot 100 .$$

Das Molekulargewicht des Phäophytins aus dem angewandten Chlorophyll ist infolge der Alkoholyse, welche in kleinem Betrag schon bei der Extraktion eingetreten, nicht gleich dem Molekulargewicht von

Äthylphäophorbid + Phytol — Äthylalkohol,

sondern gleich

$$M + \frac{Z_a}{Z_o} \text{ (Phytol — Äthylalkohol)},$$

d. i.

$$M + \frac{Z_a}{Z_o} (296{,}3 - 46{,}05),$$

und zwar gilt dies nicht streng, aber mit genügender Annäherung für hohe Werte von Z_a.

Hierin bedeutet M das Molekulargewicht von Äthylphäophorbid ($C_{37}H_{39}O_{5\frac{1}{2}}N_4 = 627{,}35$), ferner Z_o die Phytolzahl (33,8) des theoretischen Phäophytins, Z_a die Phytolzahl für den angewandten Extrakt. Mit Z_u wird im Folgenden die Phytolzahl nach der Reaktion bezeichnet.

$$\frac{z}{y} = \frac{M + \frac{Z_a}{Z_o} \cdot 250{,}25}{M} = 1 + \frac{250{,}25}{33{,}8 \,.\, 627{,}35} \cdot Z_a ,$$

$$\frac{250{,}25}{33{,}8 \,.\, 627{,}35} = 0{,}011802 = n ,$$

$$\frac{z}{y} = 1 + n \cdot Z_a ,$$

$$\frac{x}{x+y} = \frac{Z_u}{Z_a} ,$$

$$x + y = 1,$$

$$x = \frac{Z_u}{Z_a} ; \qquad y = 1 - \frac{Z_u}{Z_a} ;$$

$$z = 1 + n(Z_a - Z_u) - \frac{Z_u}{Z_a} .$$

Also ergibt sich die Umwandlungszahl:

$$u = \frac{1 + n(Z_a - Z_u) - \frac{Z_u}{Z_a}}{\frac{Z_u}{Z_a} + 1 + n(Z_a - Z_u) - \frac{Z_u}{Z_a}} \cdot 100\,,$$

$$u_I = \left(1 - \frac{Z_u}{Z_a(1 + 0{,}011802)(Z_a - Z_u)}\right) \cdot 100\,. \qquad \text{(I)}$$

Für die Anwendung der Gleichung für monomolekulare Reaktion:

$$k = \frac{1}{t} \cdot l_n \frac{a}{a - u}$$

dient

$$\frac{a}{a - u} = \frac{Z_a(1 + 0{,}011802)(Z_a - Z_u)}{Z_u}\,.$$

b) *Aus der Jodsilberzahl:*

Wir nennen die Jodsilberzahl des Phäophytins aus dem angewandten Chlorophyll J_a, die nach der Reaktion J_u, die Differenz der Jodsilberzahlen von Äthylphäophorbid (74,9) und theoretischem Phäophytin (26,8) $D_o (= 48{,}1)$, von Äthylphäophorbid und Phäophytin des angewandten Chlorophylls D_a.

Für die Anwendung von nur wenig alkoholysiertem Chlorophyll, also bei hohem D_a, gilt mit guter Annäherung analog der Ableitung auf Grund der Phytolzahl:

$$\frac{z}{y} = \frac{M + \frac{D_a}{D_o} \cdot 250{,}25}{M} = 1 + \frac{250{,}25}{48{,}1\,.\,627{,}35} \cdot D_a\,,$$

$$\frac{250{,}25}{48{,}1\,.\,627{,}35} = 0{,}0082932 = n'\,,$$

$$\frac{z}{y} = 1 + n' D_a\,,$$

$$26{,}8\,x + 74{,}9\,y = J_u\,,$$

$$x + y = 1\,,$$

$$x = \frac{74{,}9 - J_u}{48{,}1}\,; \qquad y = \frac{J_u - 26{,}8}{48{,}1}\,,$$

$$z = \frac{(n'\,.\,D_a + 1)(J_u - 26{,}8)}{48{,}1}\,,$$

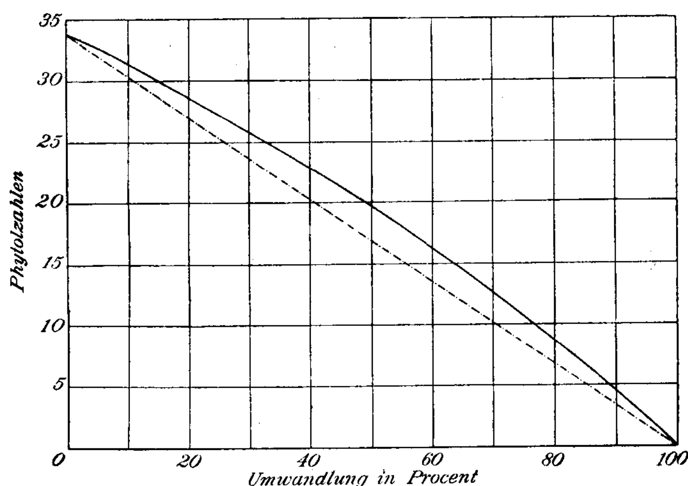
$$u_{II} = \frac{1}{1 + \frac{74{,}9 - J_u}{(1 + 0{,}0082932\,D_a)(J_u - 26{,}8)}}\,. \qquad \text{(II)}$$

Anstatt die Umwandlung aus den Jodsilberzahlen vor und nach der Reaktion zu ermitteln, kann man auch das Ausgangsmaterial lediglich durch seine Phytolzahl (Z_a) kennzeichnen und dann die Umwandlung (u) mit Hilfe der Jodsilberzahl (J_u) in folgender Weise berechnen:

$$\frac{z}{y} = 1 + 0{,}011802 \,.\, Z_a = 1 + 0{,}0082932 \,.\, D_a,$$

$$u_{III} = \frac{1}{1 + \frac{74{,}9 - J_u}{(1 + 0{,}011802 \,.\, Z_a)(J_u - 26{,}8)}} \,. \qquad \text{(III)}$$

Die Beziehung zwischen Phytol- und Umwandlungszahl bringt die folgende Kurve (Fig. 1) zur Anschauung, die für jeden Wert von Z_a verschieden wird und hier unter der Voraussetzung $Z_a = Z_0$ für u_I abgeleitet ist.



Figur 1.

c) *Beweis der Alkoholyse durch die Übereinstimmung beider Methoden.*

Bei der Bestimmung nach den beschriebenen Methoden ergeben sich in zwei Beispielen folgende Umwandlungszahlen des Chlorophylls:

I. Aus $Z_a = 30{,}9, \quad Z_u = 2{,}7,$

$J_a = 29{,}9, \quad J_u = 70{,}2,$

$u_I = 93{,}4, \quad u_{II} = 92{,}8, \quad u_{III} = 92{,}7.$

II. Aus $Z_a = 30{,}9, \quad Z_u = 11{,}0,$

$J_a = 29{,}9, \quad J_u = 58{,}3,$

$u_I = 71{,}2, \quad u_{II} = 72{,}2, \quad u_{III} = 72{,}1.$

Analyt. Belege:[1])

I.	J_a 0,3818:0,1140,	J_u 0,2729:0,1917,
II.	—	J_u 0,2431:0,1416,
	—	Z_u 0,4637:0,0511 .

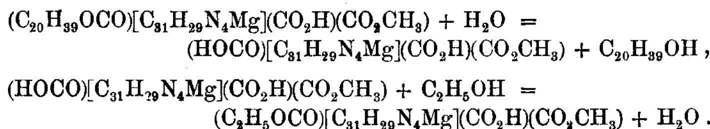
Die Übereinstimmung der aus Phytol- und Jodsilberzahlen abgeleiteten Umwandlungszahlen beweist, daß das eintretende Äthoxyl genau äquivalent ist dem austretenden Phytol. Die Reaktion ist daher Alkoholyse des Chlorophylls. Sie ist auf eine einzige Carboxylgruppe beschränkt.

Die Alkoholyse kann entweder erklärt werden als direkte Verdrängung des Phytols durch den niederen Alkohol unter der Wirkung der Chlorophyllase:



$$(C_{20}H_{39}OCO)[C_{31}H_{29}N_4Mg](CO_2H)(CO_2CH_3) + C_2H_5OH = (C_2H_5OCO)[C_{31}H_{29}N_4Mg](CO_2H)(CO_2CH_3) + C_{20}H_{39}OH$$

oder die Reaktion kann in zwei Phasen unter der Enzymwirkung verlaufen, indem zuerst Hydrolyse der Gruppe $COOC_{20}H_{39}$, dann Neuesterifizierung des freigewordenen Carboxyls erfolgen:



$$(C_{20}H_{39}OCO)[C_{31}H_{29}N_4Mg](CO_2H)(CO_2CH_3) + H_2O = (HOCO)[C_{31}H_{29}N_4Mg](CO_2H)(CO_2CH_3) + C_{20}H_{39}OH,$$

$$(HOCO)[C_{31}H_{29}N_4Mg](CO_2H)(CO_2CH_3) + C_2H_5OH = (C_2H_5OCO)[C_{31}H_{29}N_4Mg](CO_2H)(CO_2CH_3) + H_2O.$$

Es spricht zugunsten der ersten Annahme, daß in wäßrig alkoholischer Lösung ebenso wie in hochprozentiger die Neuesterifizierung der Abspaltung des Phytols äquivalent bleibt. Während die oben angeführten Versuche in etwa 92 prozentigem Alkohol ausgeführt

[1]) Die analytischen Belege werden nur mitgeteilt, wenn sie nicht im Vorangegangenen vorkommen oder zweckmäßiger in einem späteren Zusammenhang anzuführen sind.

sind, betrifft das folgende Beispiel die Enzymwirkung in 80 prozentiger alkoholischer Chlorophyllösung:

$$Z_a = 30{,}6\,, \quad Z_u = 7{,}4\,,$$
$$J_a = 29{,}9\,, \quad J_u = 61{,}9\,,$$
$$u_I = 81{,}0\,, \quad u_{II} = 78{,}9\,.$$

Analyt. Belege: J_u 0,3102:0,1920.

81 Proz. des Chlorophylls haben also Phytol verloren und 79 Proz. Äthylalkohol aufgenommen.

Erst in stark verdünntem Alkohol wird neben der Alkoholyse auch Hydrolyse bemerkbar durch die Divergenz der Phytol- und Jodsilberzahlen. Ein solches Beispiel der Chlorophyllasewirkung ist mit Phäophytin untersucht worden in einer Lösung, die 20 Volumprozente Wasser, 40 Alkohol und 40 Aceton enthielt.

$$Z_a = 32{,}9\,, \quad Z_u = 6{,}9\,,$$
$$— \quad J_u = 55{,}7\,,$$
$$u_I = 84{,}0\,, \quad u_{III} = 67{,}7\,.$$

Die Differenz der beiden Umwandlungszahlen bedeutet, daß in ungefähr 16 Proz. des Phäophytins Hydrolyse erfolgt ist.

Hingegen beobachten wir nur Hydrolyse bei der Einwirkung der Chlorophyllase auf feuchte ätherische Chlorophyllösungen.

5. *Ausführung der Versuche mit Chlorophyllase.*

J. Borodin hat bei der mikroskopischen Untersuchung zahlreicher Pflanzen beobachtet, daß sie für die Bildung der charakteristischen Chlorophyllkrystalle sehr ungleich geeignet sind und sogar bei ein und derselben Pflanze hat die Prüfung zu verschiedenen Zeiten wechselnde Resultate ergeben. N. A. Monteverde teilte nach dem Gehalt der Extrakte an krystallisierendem Chlorophyll die Pflanzen in drei Gruppen ein: solche, die überwiegend amorphes Chlorophyll liefern, zweitens Pflanzen, deren Extrakte amorphes und krystallisiertes Chlorophyll aufweisen und drittens solche, deren Alkoholauszug neben wenig amorphem Chlorophyll viel krystallisierbares enthält. Genauer läßt die in der VII. und

X. Abhandlung mitgeteilte vergleichende Untersuchung erkennen, bei welchen Pflanzen unter dem Einfluß längerer Berührung des Pflanzenmehles mit der alkoholischen Chlorophyllösung starke Abspaltung von Phytol erfolgt. Diese eignen sich besonders für die Versuche mit Chlorophyllase, weil sie viel Enzym enthalten und weil in ihren Extrakten die Wirkung des Enzyms keine Hemmung erleidet. Wir haben aus der Reihe von Pflanzen mit niederer Phytolzahl bei langsamem Extrahieren hauptsächlich *Galeopsis tetrahit L.* und *Heracleum spondylium L.* ausgewählt, die wir reichlich selbst sammeln und trocknen konnten.

Als Enzym verwenden wir das Mehl der bei Zimmertemperatur getrockneten Blätter nach zuerst raschem, sodann erschöpfendem Extrahieren des Chlorophylls mit 96 prozentigem Alkohol, und zwar in alkoholfeuchtem Zustand möglichst bald nach der Extraktion, spätestens einen Tag nachher. Wir verstehen also unter Chlorophyllase praktisch schlechtweg die gemahlenen und extrahierten Blätter. Bei einigen Versuchen haben wir auch als Enzym einfach das Blattmehl ohne Vorbehandlung angewandt.

Die Menge des Enzyms bei den Versuchen bezeichnen wir als Bruchteil des Pflanzenmehles, welches dem Chlorophyllgehalt des angewandten Extraktes entspricht. Zum Beispiel liefert uns 1 kg Galeopsis einen Extrakt mit 3 g Chlorophyll, während der gesamte Chlorophyllgehalt des Mehles 5 g betragen hat; als $^1/_{10}$-Enzym bezeichnen wir dann 60 g, nämlich $^1/_{10}$ desjenigen Materiales, welches 3 g Chlorophyll enthält.

Den Chlorophyllgehalt aller Lösungen definieren wir auf Grund der kolorimetrischen Bestimmung durch die Menge des äquivalenten krystallisierten Chlorophylls (Äthylchlorophyllids); die Angabe z. B., der Extrakt enthalte 3 g Chlorophyll, bedeutet also, daß er farbäquivalent ist 3 g kryst. Chlorophyll und daß darin 3 mal 1,38 = 4,14 g phytolhaltiges Chlorophyll gelöst ist.

Die Konzentration des Alkohols wird in Volumprozenten angegeben; die in dem Pflanzenmehl enthaltene Feuchtigkeit ist bei der Bestimmung des Wassergehaltes der Extrakte berücksichtigt.

Die Reaktion des enzymhaltigen Pflanzenmehles auf das gelöste Chlorophyll verläuft rascher, wenn das Mehl in der Flüssigkeit in Bewegung gehalten wird.

Chlorophyllösungen aus Galeopsis (je 1,3 g in 0,4 Liter, $Z_a = 31,3$) wurden mit und ohne Schütteln an der Maschine 84 Stunden mit $^1/_{10}$-Enzym behandelt.

	Analyt. Belege.		
Ohne Schütteln	0,4102:0,0953 g,	$Z_u = 23,2$,	$u = 32,3$,
Mit Schütteln	0,3340:0,0355 g,	$Z_u = 10,6$,	$u = 72,8$.

Für alle Messungen rührten wir daher während der Dauer der Enzymwirkung und es hat sich gezeigt, daß das Enzym dadurch nicht geschwächt wird.

Die Extrakte wurden in Flaschen gefüllt und auf die einzuhaltende Temperatur gebracht; dann fügten wir das Enzympräparat hinzu und setzten in den für 4 Flaschen eingerichteten Thermostaten ein. Die Temperatur schwankte höchstens um $\pm 0,1^0$. Zur Vermeidung von Feuchtigkeit waren die Flaschen luftdicht verschlossen. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurden die Lösungen möglichst schnell vom Mehl abgesaugt, kurz nachgewaschen und mit alkoholischer Oxalsäure gefällt; alle Phäophytinpräparate sind aus Chloroform mit Alkohol umgeschieden worden.

Die Geschwindigkeit der Reaktion läßt sich nicht an Proben messen; jede Zeit erfordert für die Bestimmung einen besonderen Versuch.

III. Enzymatische Alkoholyse des Chlorophylls (Äthanolyse).

1. *Dynamik bei einer bestimmten Versuchsanordnung.*

Die Bedingungen für die Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit liegen hier — abgesehen von der langwierigen Bestimmung der Umwandlungszahl — besonders

ungünstig, sowohl wegen der Beschaffenheit des Enzyms, das außerordentlich verdünnt mit anderen Stoffen in der Form des ausgelaugten Pflanzenmehles angewandt wird, andererseits wegen der komplizierten und größtenteils unbekannten Zusammensetzung des Blätterextraktes, welcher das Substrat enthält. Dennoch ist die Geschwindigkeitsmessung notwendig, nämlich zur Ermittelung geeigneter Versuchsbedingungen für die Umwandlung des Chlorophylls.

Die Reaktion der Chlorophyllase findet nicht in einem homogenen System statt, aber die Diffusionsverhältnisse könnten so sein, daß das heterogene System sich wie ein homogenes verhielte. Dann wäre es möglich, daß die Reaktion zwischen dem Chlorophyll und dem Äthylalkohol, dessen Konzentration außer Betracht bleiben darf, wie eine monomolekulare verliefe.

Wir versuchen daher die Anwendung der Gleichung für monomolekulare Reaktionen:

$$k = \frac{1}{t} \cdot l_n \frac{a}{a - u},$$

kommen aber zu dem Ergebnis, daß die Konstante einen starken Gang hat, daß sie nämlich mit zunehmender Reaktionsdauer erheblich sinkt.

Die Erklärung hierfür ist einesteils darin zu suchen, daß das Enzym während der Reaktion zerstört oder geschwächt wird; im folgenden Abschnitt wird nämlich gezeigt, daß seine Wirksamkeit nicht unverändert bleibt. Außerdem wäre es möglich, daß ein Koenzym oder Aktivator, dessen Rolle später (s. Kap. VIII) nachgewiesen wird, eine Schwächung im Verlauf der Reaktion erleidet oder daß er verbraucht wird. Für noch wahrscheinlicher halten wir es aber, daß die Verhältnisse der Diffusion bei der eigentümlichen Beschaffenheit des enzymhaltigen Materiales unter unseren Versuchsbedingungen einen störenden Einfluß auf die Geschwindigkeit der Reaktion ausgeübt haben.

1. *Versuch.* Mit *Heracleum*; 92 prozentiger Alkohol; 25°. Die Pflanze war anfangs Mai gesammelt; das Mehl der Blätter enthielt im Kilogramm 4,8 g Chlorophyll. Je $^1/_2$ Liter Extrakt mit dem Gehalt von 1,3 g Chlorophyll wurde ohne Zusatz von Kreide mit $^1/_{10}$-Enzym (d. i. 27,1 g Blattmehl vor dem Extrahieren) bearbeitet. Die Phäophytinfällung betrug $^2/_3$ der Theorie ohne Verarbeitung der Mutterlauge.

Z_a = 31,5 (0,6133 : 0,1936)

Zeit in Stunden	Analyt. Belege	Z_u	u	$k \cdot 10^3$
10	0,4957:0,1271	25,6	24,0	27,5
20	0,5047:0,1171	23,2	33,1	20,0
40	0,4979:0,0951	19,1	47,1	15,9
80	0,4917:0,0590	12,0	69,0	14,7

Wie die Kurven für die Reaktion und für die Konstante in der Figur 2 zeigen, sinken die Werte für die Geschwindigkeitskonstante anfangs rasch, nach der halben Umwandlungszeit aber nur noch langsam und ungefähr proportional mit der zunehmenden Versuchsdauer.

2. *Versuch.* Mit *Heracleum*; 80 prozentiger Alkohol; 25°.

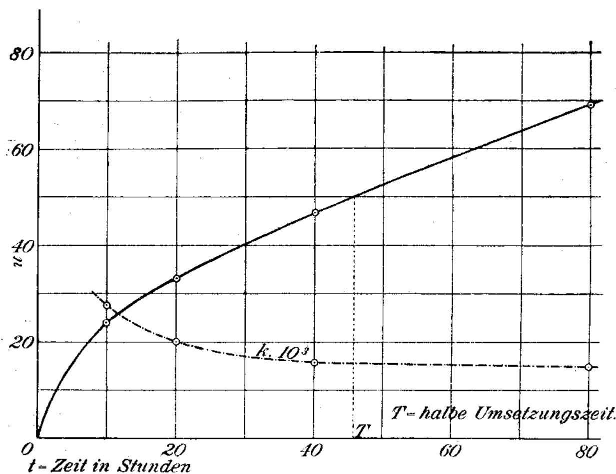
Die Blätter wurden Ende Mai gesammelt, sie enthielten nach dem Trocknen im Kilogramm 5,6 g Chlorophyll, der Extrakt im Liter 3 g. Je $^1/_2$ Liter behandelten wir unter Zusatz von 5 g Calciumcarbonat, der sich übrigens als unerheblich erwies, und Zufügen von Wasser mit $^1/_{10}$-Enzym (d. i. 26,8 g Blätter vor der Extraktion). Phäophytinausbeute 70 Proz. der Theorie.

Z_a = 30,6 (0,5100:0,1558)

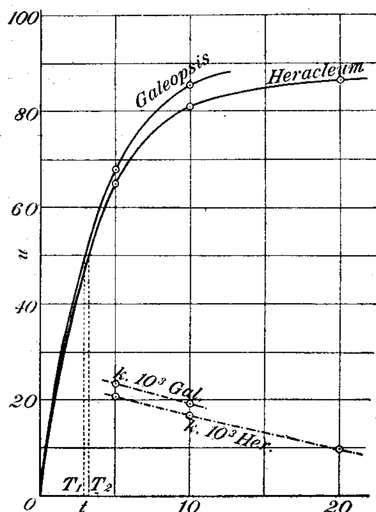
Zeit	Analyt. Belege	Z_u	u	$k \cdot 10^3$
5	0,4735:0,0610	12,9	65,1	210,7
10	0,5987:0,0444	7,4	81,0	166,1
20	0,5136:0,0280	5,4	86,4	99,8

3. *Versuch.* Mit *Galeopsis*; 80 prozentiger Alkohol; 25°. Die Ernte (von Ende Juli) enthielt 4,8 g Chlorophyll im Kilogramm, der Extrakt 2,8 g im Liter. Wir hatten je $^1/_2$ Liter mit $^1/_{10}$-Enzym und zwar diesmal in

der Form des nicht extrahierten Blättermehles (30 g) ohne Kreide, aber mit Wasserzusatz behandelt.



Figur 2.



Figur 3.

$Z_a = 31{,}5\ (0{,}5652:0{,}1784)$

Zeit	Analyt. Belege	Z_u	u	$k.10^3$
5	0,4057 : 0,0504	12,4	67,9	232,4
10	0,4107 : 0,0247	6,0	85,4	192,1

Die Reaktionskonstante der Versuche 2 und 3 (s. Fig. 3) sinkt proportional der wachsenden Zeit und die Werte liegen fast in einer Geraden.

2. *Wiederholte Anwendung des Enzyms.*

Die Behandlung von Brennesselextrakten mit extrahiertem Galeopsismehl schien zunächst zu ergeben, daß die Chlorophyllase ohne wesentliche Schädigung öfters angewandt werden könne. Die Alkoholyse verlief in Brennesselextrakten bei allen Versuchen langsamer als in den Chlorophyllösungen aus Heracleum und Galeopsis. Nun erzielten wir bei der Behandlung mit dem Galeopsismehl, das nach der Extraktion einen Monat lang aufbewahrt worden war, ungefähr gleiche Phytolzahlen in 4 aufeinander folgenden Versuchen mit demselben Enzympräparat, zwischen welchen jedesmal eine Pause von 8—10 Tagen lag. Dasselbe ergab sich sogar bei 2 Versuchen mit je 15 tägiger Einwirkung von Chlorophyllase auf Brennesselextrakt.

In allen diesen Fällen war aber ein großer Überschuß von Enzym angewandt. Daher war das Resultat ein anderes, als wir auf die Schwächung des Enzyms mit den zumeist angewandten kleinen Enzymmengen bei der Alkoholyse in Heracleumextrakt prüften.

Wir ermittelten zunächst die Geschwindigkeit für eine Darstellung von Enzym und Extrakt in drei Versuchen von $2^1/_2$, 5 und 10 Stunden. Das Enzym von jedem Versuch ließen wir aufs neue $2^1/_2$ Stunden auf die ursprüngliche Chlorophyllösung einwirken. Es zeigte sich, daß in den $2^1/_2$ Stunden des ersten Versuches das Enzym ganz ungeschwächt geblieben ist. Das Enzym, welches 5 und 10 Stunden gearbeitet hatte, erwies sich als weniger wirksam und zwar in dem Maße, daß der Unterschied zwischen den Konstanten dieser drei Wiederholungsproben das Sinken unserer Reaktions- konstanten im allgemeinen wenigstens teilweise erklärt durch die Schwächung des Enzyms während der Versuchsdauer.

Mit *Heracleum*; 80 prozentiger Alkohol; 25°. Die Pflanze war Ende Juli gesammelt; für jeden Versuch diente $^1/_2$ Liter Extrakt mit 1,4 g Chlorophyll; er wurde mit Wasser, Calciumcarbonat und mit $^1/_{10}$-Enzym (30 g vor der Extraktion) versetzt.

$Z_a = 31{,}9$ (0,2880 : 0,0917).

			Z_u	u	$k.10^3$
Versuch I	$2^1/_2$ Std.	0,4020 : 0,1047	26,0	23,8	108,7
„ II	5 „	0,5015 : 0,1156	23,0	34,8	85,4
„ III	10 „	0,4274 : 0,0728	17,0	54,7	79,1
Wiederholte Wirkung in $2^1/_2$ Stunden:					
Enzym von Versuch I		0,4406 : 0,1140	25,9	24,2	110,7
„ „ „ II		0,5163 : 0,1407	27,2	19,2	85,4
„ „ „ III		0,5198 : 0,1461	28,1	15,7	68,3

Der Gang der Konstanten muß allerdings außer der Schwächung des Enzyms noch andere Ursachen haben; denn der 5-Stundenversuch der ersten Reihe gibt ein schlechteres Resultat als die zweimal $2^1/_2$stündige Wirkung des Enzyms.

3. *Variable Enzymmenge.*

Um die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Enzymmenge kennen zu lernen, haben wir einen Parallelversuch mit der doppelten Enzymmenge ($^1/_5$) gleichzeitig mit Versuch 2 des ersten Abschnittes ausgeführt. Die doppelte Enzymmenge bewirkt in 5 Stunden dieselbe Umwandlung wie die einfache in zehn.

Enzymmenge	Zeit	Analyt. Belege	Z_u	u	$\frac{u}{\sqrt{E.t}}$
$^1/_{10}$	5	—	—	65,1	29,1
$^1/_{10}$	10	—	—	81,0	25,6
$^1/_{10}$	20	—	—	86,4	19.3
$^1/_5$	5	0,4989 : 0,0344	6,9	82,4	26,0

Das Beispiel stimmt also für die Schützsche Regel:

$$u = k\sqrt{E.t},$$

bis die Substratkonzentration auf weniger als $^1/_5$ zurückgegangen ist.

Noch genauer stimmt dafür bei gleichen Enzymmengen, wenn also $E = 1$ gesetzt wird, der erste Versuch des 1. Abschnittes, mithin für die Regel, daß bei gleichen Enzymmengen die umgewandelten Substratmengen sich wie die Quadratwurzeln aus den Umwandlungszeiten verhalten.

u	t	$\frac{u}{\sqrt{E.t}}$
24,0	10	7,6
33,1	20	7,4
47,1	40	7,5
69,0	80	7,7

Auch eine weitere Versuchsreihe mit Enzymmengen, die im Verhältnis 1 : 2 : 4 stehen, führt zu Resultaten, die sich der Schützschen Regel annähernd fügen. Parallel zum Beispiel des 2. Abschnittes und zwar zur ersten Benützung des Enzyms ist gleichzeitig mit der halben und mit der doppelten Menge derselben Darstellung von Enzym und Chlorophyllösung gearbeitet worden.

Enzymmenge	Zeit	Analyt. Belege	Z_u	u
1/20	2 1/2	0,1447 : 0,0406	28,1	15,7
1/20	5	0,6324 : 0,1635	25,9	24,2
1/5	2 1/2	0,5222 : 0,1105	21,2	41,0
1/5	5	0,5793 : 0,0897	15,5	59,3

Chlorophyllase	2 1/2 Stunden		5 Stunden		10 Stunden	
	u	$\frac{u}{\sqrt{E.t}}$	u	$\frac{u}{\sqrt{E.t}}$	u	$\frac{u}{\sqrt{E.t}}$
1/20	15,7	9,9	24,2	10,8	—	—
1/10	23,8	10,6	34,8	11,0	54,7	12,2
1/5	41,0	12,9	59,3	13,2	—	—

4. *Variable Konzentration des Substrates.*

Auf den Einfluß der Substratkonzentration bezieht sich ein Versuch mit einem Extrakt, der a) in der üblichen Konzentration von 3 g Chlorophyll im Liter und b) in der halben Konzentration mit 1/10-Enzym bearbeitet wurde.

Mit *Heracleum*; 80 prozentigem Alkohol; 25°. $Z_a = 30,6$.

a) 10 Stunden	0,5987 : 0,0444	7,4	81,0
b) 10 „	0,3345 : 0,0388	11,6	69,0

Da der Ansatz a) einer schon oben angeführten vollständigen Versuchsreihe entnommen ist, lassen sich die halben Umsetzungszeiten schätzen; sie betragen für die beiden Konzentrationen 3 und $4^1/_2$ Stunden.

In einem anderen Beispiel haben wir mit einer Chlorophyllösung von a) nur der Hälfte, b) einem Viertel der üblichen Konzentration (also 1,5 und 0,75 g im Liter) gearbeitet, übrigens mit einem weniger wirksamen Enzympräparat.

Mit *Heracleum*; 80 prozentiger Alkohol; 25°; $^1/_{10}$-Enzym. $Z_a = 31,9$.

a) 4 Stunden	0,3055 : 0,0817	26,7	21,1
b) 4 „	0,3150 : 0,0939	29,8	8,8

Die alkoholysierten Chlorophyllmengen verhalten sich hier ungefähr wie die Konzentrationen.

5. *Zusatz von Wasser.*

Die Wirkung der Chlorophyllase wird begünstigt durch den Zusatz von Wasser zur alkoholischen Chlorophyllösung. Dies tritt bereits in den beschriebenen Beispielen zutage, obwohl diese nur mit irgend einem Pflanzenmaterial in hochprozentiger, mit einem anderen in mehr wasserhaltiger Lösung ausgeführt worden sind. Beim Arbeiten in 92-prozentigem Alkohol fanden wir nämlich für Chlorophyllösungen von 3 g im Liter mit $^1/_{10}$-Enzym in 10 Stunden Werte für $k \cdot 10^3$ von 28 und 37, hingegen 166, 175 und 80 in 80 prozentigem Alkohol bei verschiedenen Darstellungen von Chlorophyll aus Heracleum und Galeopsis.

Daß die Reaktion in 80 prozentigem Alkohol reine Alkoholyse, nicht zugleich Hydrolyse ist, hat sich an der Äquivalenz zwischen eintretendem Äthylalkohol und abgespaltenem Phytol gezeigt (siehe Kap. II, Abschnitt 4).

Für den Vergleich der Geschwindigkeit in Alkohol von verschiedenem Wassergehalt wird zuerst an einem Heracleumextrakt nachgewiesen, daß ohne Enzym auch

in 80 prozentigem Alkohol in 10 Stunden bei 25° keine Veränderung des Phytolesters erfolgt.

$Z_u = 30{,}6$ 0,5100 : 0,1558
$J_u = 30{,}6$ 0,1621 : 0,0496

Mit dem gleichen Extrakt und zwar in 92- und 80-prozentigem Alkohol wird nun folgender Parallelversuch ausgeführt, bei welchem als Z_a der Wert von Z_u des Versuches ohne Enzym gilt.

$^1/_{10}$-Enzym; 10 Stunden; 25°.

In etwa 92 prozentigem Alkohol 0,5660 : 0,1102; $Z_u = 19{,}5$; $u = 43{,}7$; $k \cdot 10^3 = 57{,}4$.

In etwa 80 prozentigem Alkohol 0,4874 : 0,0458; $Z_u = 9{,}4$; $u = 75{,}4$; $k \cdot 10^3 = 140{,}3$.

Die halben Umsetzungszeiten lassen sich mit Anlehnung an die Kurven der Figuren 2 und 3 hinreichend genau schätzen; sie sind 14 und 4 Stunden.

Die Alkoholyse durch das Enzym erfordert also wasserhaltigen Alkohol. Die Verzögerung in hochprozentigem Alkohol bei der Chlorophyllase erinnert an Pankreaslipase. Nach H. Pottevin[1]) verläuft die Glyceridsynthese und nach W. Dietz[2]) die Fettsäureestersynthese bei Gegenwart von Wasser viel rascher.

6. *Einfluß der Temperatur.*

Wir suchen die günstigste Temperatur für die Alkoholyse, aber die Beobachtung erlaubt keine Folgerung für die Reaktion des Enzyms in der Pflanze. Das Temperaturoptimum in Äthylalkohol liegt niedrig, die Reaktionskonstante ist bei 35° kleiner als bei 25°, während für die Lipasen aus Ricinussamen und Pankreas das Optimum höher gefunden wird.

1. Beispiel. Extrakt aus *Stachys silvatica*, $^1/_{10}$-Enzym aus Galeopsis; 92 prozentiger Alkohol; 10 Stunden.

$Z_a = 31{,}9$ (0,3280 : 0,1045)

25°	0,4054 : 0,1114	$Z_u = 27{,}4$;	$u = 18{,}4$.
35	0,4348 : 0,1281	$Z_u = 29{,}4$;	$u = 10{,}5$.

[1]) Annales de l'Institut Pasteur **20**, 901, 916 (1906).

[2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. **52**, 279 (1907).

2. *Beispiel.* Mit *Heracleum*; $^1/_{10}$-Enzym (alte Blätter), 92 prozentiger Alkohol; 10 Stunden.

	$Z_a = 30,6$		
25°	0,5660 : 0,1102	$Z_u = 19,5$;	$u = 43,7$.
35	0,6056 : 0,1373	$Z_u = 22,7$;	$u = 32,1$.

Um etwas genauer den Einfluß der Temperatur zu beobachten, haben wir die Temperaturintervalle 20—35° und 15—25° geprüft. Der Unterschied zwischen 25 und 35° wird geringer als in den ersten Beispielen, vielleicht nur, weil die Reaktionsdauer kleiner war; übrigens war auch der Wassergehalt bei den Versuchen verschieden.

3. *Beispiel.* Mit *Heracleum*; $^1/_{10}$-Enzym (junge Blätter) 80 prozentiger Alkohol; 4 Stunden.

	$Z_a = 31,9$		
20°	0,5452 : 0,1274	$Z_u = 23,4$;	$u = 33,3$.
25	{ 0,4213 : 0,1080 0,3102 : 0,0798 }	$= 25,6$;	$= 25,3$.
30	0,5415 : 0,1320	$= 24,4$;	$= 29,7$.
35	0,6113 : 0,1620	$= 26,5$;	$= 21,9$.

4. *Beispiel.* Mit *Heracleum*; $^1/_{10}$-Enzym (junge Blätter) 80 prozentiger Alkohol; 5 Stunden.

	$Z_a = 31,7$		
15°	0,4802 : 0,1010	$Z_u = 21,0$;	$u = 41,2$.
20	0,4646 : 0,0890	$= 19,1$;	$= 47,6$.
25	0,4416 : 0,0957	$= 21,6$;	$= 39,1$.

Sicher geht aus den Versuchen nur hervor, daß das Temperaturoptimum für die erste Hälfte der Umwandlung bei ungefähr 20° liegt. Eine seltsame Erscheinung, die auch nach unseren mehrfachen Beobachtungen noch nachgeprüft werden sollte, ist das Zurückgehen und Wiederansteigen der Umwandlungszahl zwischen 20 und 30°. Es bestätigt sich hier, daß die Temperaturbeziehung und das Temperaturoptimum unter sehr verschiedenen Einflüssen stehen. Während man gewöhnlich das Optimum aus der Differenz zwischen der Reaktionsbeschleunigung bei steigender Temperatur und Verlangsamung durch Schädigung des Enzyms herleitet, wird die Alkoholyse

des Chlorophylls noch durch andere Faktoren kompliziert, vor allem die Empfindlichkeit des Substrates, sodann möglicherweise die Veränderung sonstiger Stoffe im Extrakt, zu welchen das Koenzym zählen kann. Der Gang der Umwandlungszahlen deutet an, daß zwischen 20 und 25° eine Schädigung des Systems die Beschleunigung überwiegt und daß sich dann dieses Verhältnis umkehrt.

Außer durch die beobachtete Schwächung des Enzyms wird es auch durch diese eigentümliche Beziehung zwischen Temperatur und Geschwindigkeit begreiflich, daß unter den bisherigen Versuchsbedingungen die Reaktion scheinbar nicht dem Gesetz der monomolekularen Reaktion folgt.

Bei höherer Temperatur, nämlich beim Kochen mit Alkohol, wird die Chlorophyllase zerstört, allerdings nur langsam.

Das Mehl von Heracleumblättern (32 g) wurde quantitativ extrahiert und mit 96 prozentigem Alkohol 40 Minuten lang am Rückflußkühler gekocht. Dann behandelten wir mit diesem Präparat als $^1/_{10}$-Enzym 0,5 Liter Heracleumextrakt mit dem Gehalt von 1,8 g Chlorophyll während 10 Stunden bei 25°. Für einen Vergleichsversuch diente dasselbe Enzymmaterial ohne Vorbehandlung in der Hitze.

	$Z_a = 30{,}6$			
Frisches Enzym	—	$Z_u = 19{,}5$	$u = 43{,}7$	$k \cdot 10^3 = 57{,}4$
Erhitztes Enzym	0,5807 : 0,1540	$= 26{,}5$	$= 17{,}4$	$= 12{,}7$

Beim Trocknen der Blätter für die Gewinnung des Enzyms ist daher höhere Temperatur zu vermeiden. Z. B. fanden wir Lamiumkraut, das 2 Tage bei 50° getrocknet wurde, beinahe enzymfrei. Ein Versuch mit $^1/_{10}$-Enzym in 42 Stunden ergab nur ein Zurückgehen der Phytolzahl von 33,2 auf 31,8 (0,4532 : 0,1441).

Immerhin wird es nicht möglich sein, die Chlorophyllase durch Einwirkung von Alkoholdämpfen so rasch zu vernichten, wie es das Verfahren von E. Perrot und

A. Goris[1]) zur Sterilisierung von Arzneipflanzen, nämlich zur Gewinnung „stabilisierter“, enzymfreier Blätter vorschreibt.

7. *Reaktion des Mediums.*

Die Beschaffenheit der Pflanzensubstanz, welche die Chlorophyllase außerordentlich verdünnt, erschwert es, die Alkoholyse in einer Lösung von bestimmter und konstanter niedriger Konzentration des Wasserstoff- oder Hydroxylions zu bewirken. Das enzymhaltige Pflanzenmehl ist imstande, Säuren und Basen zu absorbieren, es ist amphoterer Natur, indessen mehr sauer als basisch. Es läßt sich daher wohl annehmen, daß es die Reaktion der Lösung regulieren, daß es als „Puffer“[2]) wirken kann.

Enzym, d. h. extrahiertes Mehl aus 50 g Blättern von Heracleum, wurde mit 50 g Alkohol und 200 g Wasser angerührt; es absorbierte beim Einlaufen innerhalb 10 Minuten 60 ccm $^n/_{20}$-Salzsäure bis zum Eintritt saurer Reaktion auf Lackmus.

Die gleiche Menge Enzym absorbierte beim Rühren und Eintropfen von $^n/_{20}$-Barytwasser schnell 180 ccm bis zum Beginn alkalischer Reaktion auf Curcumapapier. Dann wurde sehr langsam noch weiteres Alkali bis zum Stehenbleiben der alkalischen Reaktion aufgenommen. An Wasser gibt das extrahierte Pflanzenmehl Säure ab.

Bei einem Versuch der Einwirkung des Enzyms auf das in Alkohol gelöste Kalksalz einer Alphylphthalestersäure hat das Pflanzenmehl die ganze Menge Calcium absorbiert.

Das Einhalten saurer Reaktion bei der Alkoholyse des Chlorophylls verbietet sich durch die große Empfindlichkeit des Substrates gegen Säure; das Chlorophyll wird zersetzt und verbraucht dabei Säure. Um nun, da

---

[1]) Bull. d. Sciences Pharmacol. **16**, 381 (1909); Centralbl. **1909**, II, 1271. L. Aurousseau, Bull. d. Sciences Pharmacol. **17**, 320 (1910); Centralbl. **1910**, II, 905.

[2]) Siehe hierzu namentlich die Untersuchungen von S. P. L. Sörrensen, Biochem. Zeitschr. **21**, 131, 187 (1909).

die Rohlösungen des Chlorophylls Säure enthalten können, ungefähr gleiche Bedingungen für die Versuche einzuhalten, haben wir sie meistens unter reichlichem Zusatz von gefälltem Calciumcarbonat angesetzt.

Ein besonderer Vergleich, den wir mit einer guten Rohchlorophyllösung aus Heracleum mit und ohne Calciumcarbonat angestellt haben, ließ übrigens keinen Einfluß dieses Zusatzes erkennen.

1,8 g Chlorophyll in 0,5 Liter 92 prozentigem Alkohol; $^1/_{10}$-Enzym; 10 Stunden; 25°. $Z_a = 30,6$.

Ohne Calciumcarbonat:	(Belege siehe oben)	$Z_u = 19,5$;	$u = 43,7$.
Mit 5 g Calciumcarbonat:	0,5076 : 0,0973	$Z_u = 19,2$;	$u = 44,7$.

Ganz anders wirkt Magnesiumoxyd (Magnesia usta); die Reaktion wird stark verzögert.

Mit *Galeopsis*; 1,4 g Chlorophyll in 0,5 Liter 80 prozentigem Alkohol; $^1/_{10}$-Enzym; 10 Stunden; 25°. $Z_a = 31,5$.

Ohne Magnesia:	—	$Z_u = 6,0$	$u = 85,4$.
Mit 5 g Magnesia:	0,4205 : 0,0826	$Z_u = 19,6$	$u = 45,4$.

8. Verschiedenheit der Ernten, Einfluß des Trocknens, Altern des Enzyms.

Bei der Verarbeitung verschiedener Ernten von chlorophyllasereichen Pflanzen glauben wir zu beobachten, daß der Gehalt an diesem Enzym in jungen Blättern relativ klein ist, und daß er eine Zeitlang wächst mit dem Alter des Blattes und der Zunahme des Chlorophyllgehaltes. Die schon mitgeteilten Beispiele der Enzymreaktionen ermöglichen folgenden Vergleich:

1. Beispiel: Heracleum; 92 prozentiger Alkohol; $^1/_{10}$-Enzym; 25°; 10 Stunden.

a) Junge Blätter von Anfang Mai, Chlorophyllgehalt 4,8 g in 1 kg.
b) Ältere Blätter von Ende Mai, Chlorophyllgehalt 5,6 g in 1 kg.

a) $Z_a = 31,5$, $Z_u = 25,6$, $u = 24,0$.
b) $Z_a = 30,6$, $Z_u = 19,5$, $u = 43,7$.

2. Beispiel: Heracleum; 80 prozentiger Alkohol; $^1/_{10}$-Enzym; 25°; 5 Stunden.

a) Ältere Blätter von Ende Mai, Chlorophyllgehalt 5,6 g in 1 kg.
b) Jüngere Blätter von Ende Juli, Chlorophyllgehalt 4,9 g in 1 kg.

a) $Z_a = 30{,}6$, $Z_u = 12{,}9$, $u = 65{,}1$.
b) $Z_a = 31{,}9$, $Z_u = 23{,}0$, $u = 34{,}8$.

Die Blätter sind für die Bereitung des Enzyms zumeist bei Zimmertemperatur getrocknet worden. Dadurch erleidet das Enzym keine Einbuße an Wirksamkeit. Bei der Behandlung einer Chlorophyllösung mit zerkleinerten frischen Blättern liegt nämlich die Reaktionskonstante zwischen den Werten, die Enzympräparate aus getrockneten Blättern mehrerer Ernten unter vergleichbaren Bedingungen ergeben haben.

1 kg frische Blätter von Heracleum haben wir viermal mit einer Syenitwalzenmühle gemahlen. Den Brei, der olive Farbe annahm, kneteten wir mit $^3/_4$ Liter Alkohol tüchtig durch und saugten ihn auf der Nutsche ab. Nach wiederholtem Waschen mit Alkohol an der Pumpe war das Chlorophyll ganz entfernt, die zerkleinerten Blätter hatten sich dabei gehärtet. Nun wiederholten wir das Mahlen, Ausschütteln mit Alkohol und Absaugen und erhielten dann 625 g alkoholfeuchtes enzymhaltiges Mehl, die ungefähr 250 g trocknem Material entsprachen. Von diesen wendeten wir daher als $^1/_{10}$-Enzym je 78,2 g an für $^1/_2$ Liter Heracleumextrakt mit 1,5 g Chlorophyll. Die Ausbeute an Phäophytin betrug bei den zwei Versuchen der Alkoholyse je 1,25 g.

92 prozentiger Alkohol; 25°; — $Z_a = 31{,}5$.
10 Stunden 0,5433 : 0,1252; $Z_u = 23{,}0$; $u = 33{,}6$; $k \cdot 10^3 = 41{,}0$.
20 „ 0,5000 : 0,0895; $Z_u = 17{,}9$; $u = 51{,}0$; $k \cdot 10^3 = 35{,}7$.

Die halbe Umsetzungszeit ist also beim Versuche mit dem frischen Enzympräparat 19 Stunden, während sie bei Versuchen in 92 prozentigem Alkohol mit zwei verschiedenen Darstellungen des Enzyms aus getrockneten Blättern 46 und 14 Stunden betragen hat.

Aus den frischen Blättern läßt sich das Enzym mit dem Pflanzensaft unter der Presse abtrennen, aber zum kleineren Teil. Der Preßkuchen ist enzymatisch wirksamer als der Preßsaft. Immerhin liefert uns der Saft

die konzentrierteste Form des Enzyms, wenn wir ihn mit Alkohol fällen.

Wir zerkleinerten die von den Stielen befreiten Blätter von Heracleum mittels der Syenitwalzenmühle und behandelten den Brei mit einer hydraulischen Presse mit 250 Atmosphären Druck. Der Preßsaft betrug 700 ccm, der Rückstand 300 g.

Der Preßkuchen wurde wiederum gemahlen und in der üblichen Weise zuerst durch eine rasche und dann durch erschöpfende Extraktion mit Alkohol vom Chlorophyll befreit. Das alkoholfeuchte Präparat (Enzym a) verwendeten wir $1^1/_2$ Tage nach der Darstellung.

Der Preßsaft gab ein schönes Enzympräparat beim Fällen mit dem doppelten Volumen Alkohol; der Niederschlag von dichten Flocken wurde durch häufiges Dekantieren mit Alkohol gewaschen und zentrifugiert. Der Brei in feuchtem Zustand war Enzym b.

Auf je $^1/_2$ Liter Heracleumextrakt mit 1,5 g Chlorophyll ließen wir ein Zehntel der seinem Chlorophyllgehalt entsprechenden Menge von dem Präparat a und b (29 g Preßrückstand, alkoholfeucht, und Fällung aus 75 ccm Saft) einwirken.

80 prozentiger Alkohol mit Zusatz von $CaCO_3$; 25^0; 10 Stunden.

$$Z_a = 30{,}6.$$

a) 0,6879 : 0,1333; $Z_u = 19{,}4$; $u = 44{,}0$.

b) 0,4724 : 0,1125; $Z_u = 23{,}8$; $u = 28{,}0$.

Das Enzym gehört also zum größeren Teil dem Protoplasma an.

Die Tätigkeit des Enzyms bewirkt, wie in dem Abschnitt „Wiederholte Anwendung“ gezeigt worden, erhebliche Abnützung. Außerdem wird es geschwächt beim Altern, und zwar beim Lagern des Blattmehles und in viel höherem Grade beim Aufbewahren des mit Alkohol extrahierten und wieder getrockneten Pulvers. Die Nutzanwendung war, das Enzympräparat möglichst kurz vor den Versuchen zu bereiten.

Als Beispiel sei die Behandlung eines Galeopsisextraktes (92-prozentiger Alkohol) mit $^1/_{10}$-Enzym angeführt. Die Einwirkung unter Schütteln an der Maschine bei etwa 20° dauerte je 84 Stunden. Das Präparat bei der ersten Beobachtung war seit der Extraktion des Chlorophylls einen Monat alt; zwischen jedem Versuch und dem nächsten lag eine Pause von dreiviertel Monaten.

$Z_a = 31,3$ (0,2954 : 0,0927).

Alter in Monaten	Analyt. Belege	Z_u	u	$k \cdot 10^3$
1	0,3340 : 0,0355	10,6	72,8	15,5
$1^3/_4$	[1]	15,7	57,0	10,1
$2^1/_2$	0,3448 : 0,0656	19,0	47,0	7,6
$3^1/_4$	0,2372 : 0,0476	20,0	43,6	6,8

Dieser Einfluß des Alterns wird in der Fig. 4 anschaulich gemacht. Da die halben Umsetzungszeiten nicht bekannt sind, tragen wir die Umwandlungszahlen für gleiche Zeiten und die Altersstufen auf die Koordinaten auf.

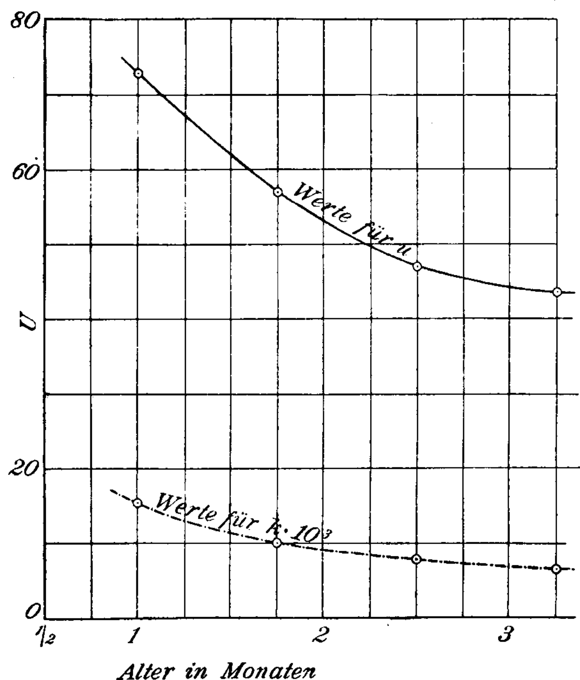
Die Schwächung des Enzyms beim Aufbewahren der grünen Blätter zeigt der Vergleich eines Präparates, das aus Galeopsismehl nach dreijährigem Aufbewahren gewonnen worden, mit einem frischen Material. Obwohl dieses nur aus einer Früherernte stammte, war die halbe Umsetzungszeit viermal kleiner als bei dem gealterten Material.

Galeopsisextrakt in 80 prozentigem Alkohol; $^1/_{10}$-Enzym; 25°; 10 Stunden. — $Z_a = 31,5$.

Ernte 1907: 0,5280 : 0,1063; $Z_u = 20,1$; $u = 43,8$; $k \cdot 10^3 = 57,6$.
Ernte 1910: — ; $Z_u = 6,0$; $u = 85,4$; $k \cdot 10^3 = 192,1$.

[1]) Mit dem $1^3/_4$ Monate alten Enzym haben wir eine in dieser Arbeit nicht beschriebene Versuchsreihe ausgeführt, welche durch Interpolation Z_u für 84 Stunden anzugeben gestattet. — $Z_a = 31,3$.

10,5 Stunden;	$Z_u = 23,3$;	$u = 32,0$
21 „ ;	„ = 21,8;	„ = 37,4
126 „ ;	„ = 12,9;	„ = 65,4
168 „ ;	„ = 11,6;	„ = 69,9.



Figur 4.

IV. Methanolyse des Chlorophylls.

1. *Reaktionsgeschwindigkeit.*

Der Versuch, analog dem bekannten krystallisierten Chlorophyll ein Methylchlorophyll (Methylchlorophyllid) darzustellen, ist auf unerwartete Hindernisse gestoßen. Die Methanolyse unter der Wirkung des Enzyms verläuft träger als die Äthanolyse. Aber nicht so sehr durch die geringe Reaktionsgeschwindigkeit ist die Isolierung der gebildeten Methylverbindung erschwert worden, als dadurch, daß sie unter den Versuchsbedingungen sich in ein leicht lösliches Derivat umwandelt.

In hochprozentigem Methylalkohol wird die Enzymwirkung gehemmt; in wasserhaltigem Holzgeist anderer-

seits ist Chlorophyll zu wenig löslich, viel weniger als in Weingeist. Wenn wir präparativ analog wie bei der Darstellung des krystallisierten Chlorophylls verfuhren, so erfolgte die Abspaltung von Phytol nur in geringem Maße und es gelang bei zahlreichen Versuchen nicht, auf diese Weise die Methylverbindung zu gewinnen.

Die Extraktion der Blättermehle, die etwa 7 Proz. Feuchtigkeit enthalten, mit Holzgeist nach dem raschen Verfahren liefert nur Extrakte mit 1,6—2 g Chlorophyll in 1 Liter. Versucht man mit einem solchen Extrakt ein weiteres Quantum des Materials auf der Nutsche zu extrahieren, so wird der Doppelextrakt noch verdünnter als der einfache. Der Wassergehalt der zweiten Portion des Blattmehls bewirkt, daß ein Teil des Chlorophylls wieder ausfällt. Etwas höher kommt man mit der Chlorophyllkonzentration dadurch, daß man das derart auf der Nutsche mit einem fertigen Extrakt vorbehandelte Mehl mit frischem Holzgeist extrahiert.

Auf Zusatz von Wasser zum methylalkoholischen Extrakt wird das Chlorophyll größtenteils auf das Pflanzenmehl niedergeschlagen. Als wir zu einem Heracleumauszug mit 0,8 g Chlorophyll in $^1/_2$ Liter $^1/_{10}$-Enzym und 10 Proz. Wasser hinzufügten, hellte sich die Lösung auf und das Mehl wurde durch gefälltes Chlorophyll tiefgrün. Das Substrat ist dadurch der Umwandlung entzogen worden, denn nach zehnstündigem Rühren bei 25° lieferte das mit Holzgeist herausgewaschene Chlorophyll unversehrtes Phäophytin mit 33,1 Proz. Phytol, während ein genauer Vergleichsversuch in äthylalkoholischer Flüssigkeit zur Phytolzahl 11.6 führte.

In präparativem Maßstab haben wir daher mit Methylalkohol ohne Wasserzusatz zu arbeiten versucht. 1,2 kg Heracleummehl setzten wir unter Zufügen von Calciumcarbonat mit 3 Litern Methylalkohol an. Die Einwirkung dauerte 5 Tage und wurde täglich durch stundenlanges Schütteln an der Maschine unterstützt.

Durch Absaugen erhielten wir dann den Extrakt A mit 2,4 g Chlorophyll und durch erschöpfendes Nachwaschen mit Holzgeist die Lösung B mit 1,8 g Chlorophyll. Teile der beiden Lösungen sind für die quantitative Bestimmung in Phäophytin übergeführt worden.

Phäophytin aus A enthielt 24,9 Proz. Phytol (0,5187 : 0,1290).
„ „ B „ 29,0 „ „ (0,3978 : 0,1154).

Besser war das Resultat der Methanolyse bei einer Geschwindigkeitsmessung in einem nur wenig Wasser enthaltenden Methylalkohol, der Chlorophyll noch hinlänglich löste: Wir bereiteten $^1/_2$ Liter Extrakt mit 0,75 g Chlorophyll aus 400 g Heracleum (Ernte von Ende Juli) und feuchteten, um den Extrakt auf den gewünschten Wassergehalt zu bringen, das Enzym vor dem Eintragen mit 20 ccm Wasser an; als $^1/_{10}$-Enzym dienten 15 g nicht extrahiertes gutes Galeopsismehl.

Heracleum, 92 prozentiger Methylalkohol; 10 Stunden; 25°.

$$Z_a = 32{,}6\ (0{,}4897 : 0{,}1597).$$

$$Z_u = 27{,}4\ (0{,}3970 : 0{,}1088); \quad u = 20{,}8; \quad k \,.\, 10^3 = 23{,}3.$$

Für die Methanolyse ist dieses Ergebnis nicht ungünstig, aber die Äthanolyse wäre unter gleichen Umständen ungefähr doppelt so weit gegangen.

2. *Krystallisiertes Methylchlorophyll.*

Die Gewinnung der Methylverbindung und damit der Nachweis der Methanolyse gelingt uns nach einem neuen Verfahren, nämlich durch Behandeln frischer Blätter mit 50—60 prozentigem Methylalkohol. Die Bedingungen sind einer noch unveröffentlichten Untersuchung von Willstätter und Isler über Chlorophyll aus frischen Blättern entnommen.

Der Versuch gelang sowohl mit enzymreichen Pflanzen (z. B. Heracleum) wie mit enzymarmen (Urtica dioica, Ulva lactuca), freilich mit sehr verschiedener Ausbeute. Die schönen Methylchlorophyllide, die wir so erhalten und die wir in einer folgenden Abhandlung genauer be-

schreiben wollen, sind nicht identisch; sie zeigen sehr charakteristische Unterschiede in den Spaltungsprodukten der entsprechenden Phäophorbine, in den Phytochlorinen und Phytorhodinen. Während das bekannte Äthylchlorophyllid ein Gemisch von Phytochlorin *e* und Phytorhodin *g* bei der Spaltung ergeben hat, liefert das Methylchlorophyllid aus Heracleum so gut wie reines Phytochlorin *e*, dasjenige aus Ulva Phytorhodin *g*, hingegen das aus Urtica das schwächer basische Phytochlorin *f* in einheitlichem Zustand.

Hier soll an diesen Chlorophylliden nur die Verdrängung des Phytols durch Methylalkohol analytisch bestimmt werden.

Das *Methylchlorophyllid* aus *Heracleum* krystallisiert aus Äther, worin es sehr schwer löslich ist, in stahlblau glänzenden Prismen, die meist zu Drusen gruppiert sind. Die Analyse nach der Methode von Zeisel mit der unter 0,03 mm Druck bei 105° getrockneten Substanz stimmt genau für zwei Methoxylgruppen.

0,1855 g gab 0,1397 g AgJ.

	Ber. für $C_{36}H_{35}O_{5\frac{1}{2}}N_4Mg$	Gef.
Jodsilberzahl	73,9	75,3

Das abgespaltene Halogenalphyl war reines Jodmethyl; mit alkoholischer Trimethylaminlösung haben wir daraus reines Tetramethylammoniumjodid (0,0964 g aus 0,1637 g Substanz) ohne eine Beimischung des leichter löslichen Trimethyläthylammoniumjodids erhalten.

Das *Methylphäophorbid* aus diesem Chlorophyllide bildet metallglänzende spindelförmige Krystalle.

0,2070 g gab 0,1397 g AgJ.

	Ber. für $C_{36}H_{37}O_{5\frac{1}{2}}N_4$	Gef.
Jodsilberzahl	76,6	74,5

Brennesseln lieferten ein *Methylchlorophyllid* von *anderen Eigenschaften.* Es ist in Äther schwer löslich, aber doch leichter als das Präparat aus Heracleum und es krystallisiert in ungleichseitig dreieckigen und in länglich sechseckigen Täfelchen.

0,1008 g (unter 0,03 mm bei 105° getrocknet) gaben 0,0713 g AgJ.

	Ber. für $C_{36}H_{35}O_{5^1/_2}N_4Mg$	Gef.
Jodsilberzahl	73,9	70,7

V. Hydrolyse mittels Chlorophyllase.

Hydrolyse des Chlorophylls, und zwar nur der Phytolestergruppe, erfolgt in feuchter ätherischer Lösung.

Früher war beobachtet worden[1]), daß auch mit Hilfe von ätherischen Pflanzenextrakten krystallisiertes Chlorophyll (Äthylchlorophyllid), wenn schon in sehr geringer Ausbeute, erhalten werden kann. Wir haben dies bestätigt gefunden und sogar aus ätherischem Extrakt von Brennesseln das krystallisierte Chlorophyll durch fünftägiges Digerieren mit extrahiertem Galeopsismehl gewonnen, nämlich aus 1 kg 0,6 g eines schönen Präparates, das in Krystallform, Löslichkeit und Verhalten mit dem beschriebenen krystallisierten Chlorophyll übereinstimmte. Aber diese Bildung des Äthylchlorophyllids ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß der angewandte Äther nicht alkoholfrei war. Die folgenden Versuche mit reinem Äther machen es unwahrscheinlich, daß der Äther unter der Wirkung des Enzyms die Äthoxylgruppe geliefert habe.

Die Abspaltung von Phytol in der feuchten ätherischen Lösung des Chlorophylls erfolgt langsam.

Ätherextrakt aus Heracleum (0,5 Liter mit 0,75 g Chlorophyll) wurde mit $^1/_{10}$-Enzym, nämlich mit 15 g nicht extrahiertem Galeopsismehl, das wir mit 10 ccm Wasser angefeuchtet hatten, unter Zusatz von Calciumcarbonat 10 Stunden bei 25° bearbeitet. Um aus einer solchen ätherischen Lösung reines Phäophytin zu isolieren, verdünnt man sie mit dem doppelten Volumen Alkohol und dampft im Vakuum bei etwa 20° auf das ursprüngliche Volumen ein. Dann scheidet sich Wachs aus, und das

---

[1]) R. Willstätter und M. Benz, diese Annalen **358**, 275 (1907).

Filtrat liefert mit Oxalsäure Phäophytin so rein, wie es aus alkoholischen Extrakten gewonnen wird. Das Phäophytin dieses Versuches gab die Phytolzahl 30,7 (0,3255 : 0,1000), während bei dem angewandten Extrakt eine sehr hohe Phytolzahl (etwa 33,5) anzunehmen ist; die Umwandlungszahl beträgt daher gegen 10.

Für die Untersuchung der Reaktion in präparativem Maßstabe haben wir das gesamte Pflanzenmehl mit dem ätherischen Extrakt tagelang in Berührung gelassen und dabei fast vollständige Abspaltung des Phytols erreicht.

1 kg Mehl von Heracleum ließen wir mit 3 Liter reinem Äther unter Zusatz von Calciumcarbonat und häufigem Schütteln drei Tage lang stehen. Von dem Extrakt, der beim Absaugen auf der Nutsche zu 3 Liter nachgewaschen wurde, ist ein Viertel auf Phäophytin verarbeitet worden. Das magnesiumfreie Derivat gab die Phytolzahl 4,5 (0,1595 : 0,0073).

Das Produkt der Enzymreaktion in Äther war kein Ester des Chlorophyllids, sondern dieses selbst, die freie Dicarbonsäure. Sie ist sehr leicht zersetzlich und erinnert darin an Phyllophyllin.[1]) Ihre chlorophyllgrüne ätherische Lösung scheidet nämlich beim Abdampfen und beim Stehen leicht an Stelle der komplexen Magnesiumverbindung das Magnesiumsalz des Phäophorbids aus:



$$[MgN_4C_{31}H_{29}](CO_2CH_3)(CO_2H)_2 \rightarrow [N_4C_{31}H_{31}](CO_2CH_3)(CO_2)_2Mg\,.$$

Die Carbonsäure wirkt also auf den Komplex des eigenen Moleküls zersetzend ein. Chlorophyllid und Phäophorbid sollen den Gegenstand einer folgenden Arbeit bilden. Hier sind sie nur soweit zu beschreiben, als es für den Nachweis der Hydrolyse von Interesse ist. Dieser wird durch die Methoxylbestimmung der phytolfreien Verbindung geführt: Phytol ist ausgetreten ohne Ersatz durch Alphyl.

Von dem ätherischen Filtrat sind drei Viertel zur

---

[1]) R. **Willstätter** und H. **Fritzsche**, diese Annalen **371**, 33, 80 (1909).

Reinigung mit Talk geschüttelt und auf 300 ccm eingedampft worden. Die schön grüne Lösung schied 0,4 g und bei weiterem Einengen noch 1 g eines schwarzen krystallinischen Produktes ab, das in den üblichen Solvenzien fast unlöslich war. Es enthielt eine Beimischung von grünen Krystallblättchen, wahrscheinlich unzersetzten Chlorophyllids. Die Substanz ist ein Salz, beim Ansäuern und Ausäthern liefert sie olivfarbiges Phäophorbid. Das Magnesiumsalz gab bei der Phytolbestimmung nur eine Spur Ätherlösliches (1 Proz.).

Für die Analyse ist das Rohprodukt unter 0,1 mm Druck bei 105° getrocknet worden.

I. 0,2211 g gaben 0,0116 Asche (MgO).
II. 0,2394 g „ 0,0822 AgJ.

	Ber. für $C_{35}H_{34}O_6N_4Mg$	Gef. I	Gef. II
Mg	3,82	3,17[1]	—
Jodsilberzahl	36,9	—	34,4

Den gleichen Verlauf nahm der Versuch mit Brennnesselextrakt. Wir bearbeiteten den ätherischen Auszug von 1 kg Brennesseln mit dem gesamten Heracleummehl des soeben beschriebenen Versuches sechs Tage lang und engten das Filtrat auf 700 ccm ein. Die prächtig chlorophyllgrüne Lösung lieferte keine Krystallisation einer grünen Substanz, sondern 2 g der schwarzen, harten, krystallinischen Kruste, die in den Eigenschaften mit dem Magnesiumsalz des Phäophorbids aus Heracleum übereinstimmte. Die Farbe der grünen Mutterlauge schlug bei weiterem Einengen in oliv um.

VI. Umkehrung der Alkoholyse.

Wie die Ester- und Glyceridsynthese mit Pankreaslipase geglückt ist,[2] so war zu erwarten, daß die Umwandlung des krystallisierten Chlorophyllids in den

---

[1]) Es sei noch dahingestellt, ob die Dicarbonsäure als zweibasische Säure zu reagieren vermag.

[2]) J. H. Kastle und A. S. Loewenhardt, Am. Chem. Journ. **24,** 491 (1900); H. Pottevin, Compt. rend. **136,** 1152 (1903); **138,**

Phytolester mit Hilfe der Chlorophyllase gelingen würde. Allerdings ist es nicht leicht, günstige Bedingungen für die Reaktion zu finden. Das Enzym erfordert die Gegenwart von Wasser, Phytol ist darin unlöslich; auch fehlt die Kenntnis eines Aktivators für die Reaktion, wie ihn die Extrakte für die Alkoholyse zu enthalten scheinen.

In der Tat vermochten wir den Eintritt des Phytols nur in sehr geringem Betrag zu erzielen.

Als wir auf 1 g krystallisiertes Chlorophyll 20 g Phytol mit extrahiertem Galeopsismehl ein paar Tage einwirken ließen, gab das Chlorophyll ein Phäophorbidpräparat mit einem äußerst geringen Gehalt an Phytol (3 mg in 0,4 g).

Deutlicher war das Ergebnis bei Zusatz von Wasser.

Wir lösten 1 g krystallisiertes Chlorophyll in 25 g Phytol unter gelindem Erwärmen. Als Enzym diente mit Alkohol extrahiertes und mit Äther gereinigtes Heracleummehl (30 g). Wir vermischten es gründlich mit 10 ccm Wasser und dann in der Reibschale mit der Phytollösung des Chlorophylls. Nach fünftägigem Stehen unter zeitweisem Verreiben isolierten wir das Chlorophyll mit absolutem Alkohol und fällten das Äthylphäophorbid mit Oxalsäure. Die Ausbeute an der Fällung war schlecht (nach dem Umscheiden aus Chloroform 0,15 g), wahrscheinlich weil die Phytolalkoholmischung viel mehr als reiner Alkohol löste.

0,1307 g gaben 0,0058 g d. i. 4,4 Proz. Phytol. Die Phytolzahl 4,4 bedeutet, daß nur 10 Proz. des Äthylchlorophyllids phytolysiert worden sind.

VII. Verbreitung der Chlorophyllase.

1. *Enzymreiche Pflanzen.*

Reich an Chlorophyllase in getrocknetem Zustand nennen wir diejenigen Pflanzen, deren Blattmehl bei

378 (1904); Bull. soc. chim. **35**, 693 (1906); M. Bodenstein und W. Dietz, Zeitschr. f. Elektroch. **12**, 605 (1906) und W. Dietz, Zeitschr. f. physiol. Chem. **52**, 279 (1907).

langer Extraktion eine niedrige Phytolzahl gibt. Auch bei solchen Pflanzen treten, wenn man beliebige Ernten vergleicht, große Unterschiede auf. Für den Vergleich wäre es zweckmäßig, die halben Umwandlungszeiten bei gleichen Bedingungen anzugeben. Da hierzu größere Versuchsreihen erforderlich sind, vergleichen wir nur die Umwandlungen, die bei 25° in 10 Stunden unter Rühren durch $^1/_{10}$ des dem Chlorophyllgehalt entsprechenden Pflanzenmehles bewirkt werden.

Die Extrakte enthalten 2,5 bis 3 g Chlorophyll im Liter; sie waren mit 96 prozentigem Alkohol bereitet und enthielten infolge der Feuchtigkeit des Mehles etwa 8 Volumprozent Wasser. Die frischen Blätter sind bei Zimmertemperatur getrocknet und 6 bis 10 Tage nach der Ernte verwendet worden, nur Stachys war ein halbes Jahr alt.

Analyt. Belege:	1 a) 0,3280 : 0,1045;	b) 0,3929 : 0,1062
	2 a) 0,3471 : 0,1153;	b) 0,5116 : 0,1400
	3 a) 0,5172 : 0,1682;	b) 0,6281 : 0,1994
	4 a) 0,3900 : 0,1282;	b) 0,3783 : 0,1183

1. Sorbus aucuparia	$Z_a = 32,9$;	$Z_u = 31,3$;	$u = 6,6$;	$k \cdot 10^3 = 6,8$
2. Melittis melissoph.	32,5	31,2	5,5	5,6
3. Stachys silvatica	31,9	27,0	20,0	22,0
4. Lamium maculatum	33,2	27,3	23,1	26,3

Unter gleichen Bedingungen gaben verschiedene Ernten von Heracleum $u = 24$ bis 44.

2. *Enzymarme Pflanzen.*

Die Chlorophyllase ist ein Enzym von der allgemeinsten Verbreitung. In allen Fällen, die geprüft wurden, hat es sich gezeigt, daß dieses Enzym das Chlorophyll begleitet und zwar in den Pflanzen aus den verschiedenen Klassen und den verschiedensten Lebensverhältnissen. Darauf deuteten bereits die Phytolzahlen in der Tabelle der X. Abhandlung hin. 24 rasch[1]) extra-

[1]) Die raschen Extrakte der Untersuchung von Willstätter und Oppé waren nicht durchwegs so schnell bereitet als die Extrakte für die Anfangsphytolzahlen in der vorliegenden Arbeit, und sie haben daher noch oft etwas zu tiefe Zahlen ergeben.

hierte, sowie 70 langsam extrahierte Pflanzen haben Phytolzahlen gegeben, die unter 30 liegen. In 31 Beispielen ist dort gezeigt worden, daß bei langsamem Extrahieren die Phytolzahlen deutlich niedriger ausfallen als bei raschem. Wir haben nun in einer Reihe von Pflanzen, die bei 2 Tage langem Extrahieren nur ein geringes Sinken der Phytolzahl ergeben, noch den sicheren Nachweis der Chlorophyllase durch länger dauernde Einwirkung des Blattmehles auf die alkoholische Chlorophyllösung geführt.

Brennesseln. Für 12 verschiedene Ernten von 5 Jahren haben Willstätter, Hocheder und Hug bei langsamem Extrahieren Phytolzahlen zwischen 26,6 und 29,8 beobachtet.

Käufliche Herba Urticae, für deren Extrakt die Phytolzahl 32,2 gefunden wurde, gab nach 33 Tagen $Z_u = 21{,}1$ (siehe Kap. II, Abschn. 1). Daraus folgt $u = 44$. Wenn das Brennesselmehl dann noch länger auf den Extrakt einwirkte, so fand keine weitere Abspaltung von Phytol mehr statt. Ein Parallelversuch gab nach 100 tägigem Stehen und häufigem Schütteln $Z_u = 22{,}8$ (0,5734 : 0,1310) und bei weiterem 50 tägigem Stehen unter täglichem Schütteln fast unverändert $Z_u = 21{,}3$ (0,4749 : 0,1015). Die Extrakte blieben in der langen Zeit schön grün, aber sie gaben eine zu geringe Ausbeute an Phäophytin, nämlich etwa 1,5 g aus 1 kg.

Mit selbstgesammelten Brennesseln (Ernte Oktober, nach 2 Monaten verarbeitet) fanden wir diesen Grad der Umwandlung bestätigt. 33 tägiges Behandeln von 400 g mit 850 ccm Alkohol führte zu $Z_u = 19{,}0$ (0,4221 : 0,0703). Unter Annahme des theoretischen Wertes für Z_a ist $u = 52$.

Das krystallisierte Äthylchlorophyllid läßt sich durch diese lange Behandlung aus den Brennesselextrakten nicht gewinnen.

Gras. Für fünf Ernten war früher bei zweitägigem Extrahieren die Phytolzahl über 31 gefunden worden,

nämlich im Durchschnitt 31,9. Aber auch hier zeigt sich die Chlorophyllase wirksam bei 32 tägiger Einwirkung. 800 g sind mit 2,2 Litern Alkohol angesetzt worden. Die Phäophytinausbeute betrug 2,6 g; das Präparat enthielt 17,7 Proz. Phytol (0,5915 : 0,1046). Legt man für Z_a den theoretischen Wert 33,8 zugrunde, so folgt $u = 56{,}0$.

Sambucus hat unter denselben Bedingungen Phäophytin von der Phytolzahl 3,7 ergeben (0,4968 : 0,0187). Aus seiner Mutterlauge krystallisierte noch reines Phäophorbid. Die Umwandlung hat 90 Proz. überschritten.

Um bei einigen enzymärmeren Pflanzen höhere Umwandlungszahlen zu erreichen, haben wir einige Beispiele mit Wasserzusatz untersucht. Da der Platanenextrakt sich infolge seines Säuregehaltes bei längerem Stehen trotz Zusatz von Calciumcarbonat zersetzte, ist in diesen Versuchen Magnesiumoxyd zugefügt worden. Wir haben für je 500 g Blattmehl 1200 ccm 96 prozentigen Alkohol und 120 ccm Wasser angewandt, die Versuchsdauer betrug in den folgenden Fällen 10 Tage.

Aspidium . . .	(0,3995 : 0,0188);	Z_u = 4,7;	u = 89,7
Equisetum . . .	(0,0509 : 0,0013);	„ = 2,6;	„ = 95
Taxus	(0,0213 : 0,0051);	„ = ca. 24 [1];	„ = ca. 35
Avena	(0,4740 : 0,0334);	„ = 7,0;	„ = 84,3
Platanus	(0,1611 : 0,0416);	„ = 25,8;	„ = 30,2

In einigen anderen Fällen, namentlich bei der Grünalge Ulva Lactuca aus dem Mittelländischen Meer, ferner bei Äsculus, wofür sich auch bei langsamem Extrahieren des getrockneten Materials eine hohe Phytolzahl ergeben hatte, ist das Vorkommen der Chlorophyllase an der schon beschriebenen Bildung des krystallisierten Methyl-

[1]) Da Taxus bei langer Extraktion eine schlechte Phaeophytinausbeute und deshalb eine unsichere Umwandlungsphytolzahl lieferte, ließen wir frisch extrahiertes Taxusmehl auf kurz bereiteten Heracleumextrakt unter Zusatz von Wasser und Calciumcarbonat 5 Tage lang einwirken und fanden für Z_u 29,6 (0,3828 : 0,1138). Taxus scheint sehr enzymarm zu sein.

chlorophyllids bei der Einwirkung von 50—66 prozentigem Holzgeist auf die frische Pflanze erkannt worden.

VIII. Chlorophyllase mit Chlorophyll aus anderen Pflanzen.

1. Brennessel mit Enzym aus Heracleum und Galeopsis.

Im Folgenden wird gezeigt, daß die sogenannten enzymarmen Pflanzen

1. Chlorophyllextrakte geben, welche mit dem besten Enzymmaterial schlechter reagieren, als die zum Enzym gehörenden Extrakte. Dies kann beruhen
   a) auf der Gegenwart von schädigenden Stoffen in der *Lösung*;
   b) auf dem Fehlen eines Koenzyms in der *Lösung*
2. extrahierte Blattmehle geben, welche mit den für die Alkoholyse geeignetsten Lösungen geringeren Umsatz bewirken als gutes Enzymmaterial. Dies kann beruhen:
   a) auf geringem Gehalt an Enzym;
   b) auf dem Fehlen eines Koenzyms im *Mehl* oder dem Vorhandensein eines schädigenden Stoffes im *Mehl.*

Zunächst lehren Versuche an Brennesseln und Platanenauszügen, daß diese mit Enzym aus Galeopsis und Heracleum besser reagieren, als mit ihren zugehörigen Enzympräparaten. Aber die Alkoholyse geht nie zu Ende, höchstens zu einer Umwandlung von zwei Dritteln und zwar unter Bedingungen, die weit hinausgehen über das für die quantitative Alkoholyse bei Galeopsis und Heracleum Erforderliche.

Das Verhalten der Brennesselextrakte gegen gutes Enzymmaterial soll an drei von vielen übereinstimmenden Versuchen beschrieben werden.

1. Chlorophyllösung aus Brennesseln (400 ccm mit 1,5 g Chlorophyll, 92 prozentiger Alkohol) schüttelten wir $3^1/_2$ Tage lang ununterbrochen an der Maschine mit einem nach der Extraktion 2 Monate alten Galeopsis-

enzym ($^4/_{10}$ d. i. 120 g vor der Extraktion). Die Alkoholyse erfolgte zu zwei Dritteln.

Ein Parallelversuch mit dem vierten Teil dieses Enzyms ergab die Umwandlung von einem Fünftel, nämlich $Z_u = 28{,}8$ (0,6190 : 0,1787).

2. Bei einer anderen Ausführung wurde ein frisch extrahiertes Galeopsismehl angewandt, und zwar fast die vierfache Menge dieses besseren Enzympräparates, nämlich $^{15}/_{10}$-Enzym. Nach $3^1/_2$ tägigem Digerieren unter häufigem Schütteln war nur der gleiche Umwandlungsgrad wie bei 1 erreicht.

3. Als Enzym diente frisch extrahiertes Heracleummehl, und zwar die ganze, dem Chlorophyllgehalt des Brennesselextraktes entsprechende Menge. Nach fünftägiger Einwirkung war wieder gerade zwei Drittel des Chlorophylls alkoholysiert. In ungefähr $^1/_{30}$ bis $^1/_{50}$ dieser Zeit wäre die nämliche Wirkung an Heracleumextrakt erreicht worden.

$Z_a = 32{,}2$.

1.	0,4271 : 0,0608;	Z_u = 14,2;	u = 63,6.
2.	0,3617 : 0,0518;	„ = 14,3[1]);	„ = 63,3.
3.	0,3343 : 0,0482;	„ = 14,4;	„ = 63,0.

Wie die Brennesselauszüge mit Heracleummehl schlecht reagieren, so wird das Chlorophyll des Heracleumextraktes gemäß dem folgenden Versuche nur in geringem Maße vom Brennesselmehl alkoholysiert. Wir behandelten

1. Heracleumextrakt (0,5 Liter mit 1,2 g Chlorophyll, 80 prozentiger Alkohol) bei 25° 10 Stunden lang mit $^1/_{10}$-Enzym aus Brennesseln (vor der Extraktion 25 g);

2. den Extrakt des für den ersten Versuch ange-

---

[1]) Bei diesem Versuch ist die Umwandlung kontrolliert worden mit der Jodsilberzahl. Wir fanden $J_u = 52{,}6$ (0,2479 : 0,1304) und daraus $u_{II} = 60{,}8$. Es ist hier zu erwähnen, daß die Phäophytinpräparate aus Brennesseln zu hohe Werte von J_a ergeben, z. B. bei $Z_a = 32{,}2$ die Jodsilberzahl 34,0 (0,2239 : 0,0762) statt der theoretischen Zahl 26,8. Diese noch unerklärte Abweichung hat zur Folge, daß u_I und u_{II} hier erheblicher als sonst differieren.

wandten Brennesselmehles unter den nämlichen Bedingungen mit $^1/_{10}$-Enzym aus Heracleum des gleichen Versuches;

3. Platanenextrakt (0,5 Liter mit 1,2 g Chlorophyll, 80prozentiger Alkohol) ebenso mit einem Zehntel von dem Heracleumenzym;

4. zum Vergleich unter genau denselben Bedingungen den Heracleumextrakt mit einem Zehntel des zugehörigen Blattmehles.

1. 0,3821 : 0,1090; Z_u = 28,5; u = 14,1.
2. 0,4688 : 0,1360; „ = 29,0;
3. 0,3463 : 0,1060; „ = 30,6;
4. 0,3946 : 0,0932; „ = 23,6; u = 32,6.

Das erste Beispiel läßt auch im Zusammenhang mit vielen Erfahrungen an langsam hergestellten Brennesselextrakten erkennen, daß Brennesselmehl das Chlorophyll des Heracleumextraktes kräftiger alkoholysiert als das Chlorophyll des Brennesselextraktes.

2. *Darstellung von krystallisiertem Chlorophyll aus Brennesseln.*

Während bei so lange dauernder Behandlung von Brennesseln mit Äthylalkohol, daß die Phytolzahl erheblich sinkt, „krystallisiertes Chlorophyll“ nicht isoliert werden kann, ist es allerdings in kleiner Menge bei der Einwirkung von Galeopsis- oder Heracleumenzym auf den alkoholischen Brennesselextrakt, in beträchtlicher Ausbeute bei der Behandlung des alkoholhaltigen ätherischen Extraktes beobachtet worden.

Die Isolierung des Äthylchlorophyllids in schönem Zustand gelingt ferner aus frischen Brennesseln, wenn sie durch Einlegen in wasserhaltigen Holzgeist für die Zerkleinerung vorbereitet und dann nach Abschleudern und Mahlen perkoliert werden. Wie in einer folgenden Arbeit von Willstätter und Isler ausgeführt wird, bleibt bei dieser Behandlung das Chlorophyll vor Veränderungen bewahrt, denen es bei der früher beschriebenen

Verarbeitung leicht unterliegt. Die so dargestellte Chlorophyllösung ist für die Behandlung mit der Chlorophyllase geeigneter als die gewöhnlichen Extrakte des getrockneten Materials. Nach dreitägigem Stehen unter häufigem Schütteln mit 800 g quantitativ extrahiertem Heracleummehl ist die aus 4 kg frischen Brennesselblättern gewonnene alkoholische Chlorophyllösung in Hälften aufgearbeitet worden. Aus der einen haben wir Phäophytin dargestellt. Die Phytolzahl betrug nur 10,2 (0,2226 : 0,0228); die Umwandlung erreichte also hier drei Viertel des Chlorophylls. Aus der anderen Hälfte ist wie bei der bekannten Gewinnung von krystallisiertem Chlorophyll der Farbstoff in Äther übergeführt worden; daraus krystallisierte das Äthylchlorophyllid in schönen drei- und sechseckigen Krystallen, die mit der früheren Beschreibung übereinstimmten, insbesondere auch in bezug auf die charakteristischen beiden Spaltungsprodukte: Phytochlorin e und Phytorhodin g.

IX. Chlorophyllase mit Phäophytin (Alkoholyse, Hydrolyse).

Die Chlorophyllase ist auch fähig, den magnesiumfreien Phytolester Phäophytin umzuwandeln. Die Reaktion verläuft viel langsamer als die Alkoholyse des Chlorophylls in den geeigneten, rascher als die in den ungeeigneten Extrakten.

Eine Schwierigkeit für den Versuch liegt in der geringen Löslichkeit von Phäophytin in den Alkoholen. In reinem Ätheralkohol war das Resultat nicht gut; hingegen erfolgte eine, wenn auch langsame, so doch sehr weitgehende Umwandlung in wasserhaltigem Äther-Alkohol oder wasserhaltigem Aceton-Alkoholgemisch. Hierbei ist aber neben der Äthanolyse auch Hydrolyse zu beobachten.

Das Enzym war Heracleummehl, das nach dem üblichen Ausziehen mit Alkohol zuerst auf der Nutsche mit Äther gewaschen und dann mehrere Tage entweder mit Äther-Alkohol, der 10 Proz. Wasser enthielt, oder mit wasserhaltigem Aceton-Alkohol extrahiert worden.

Hierdurch wird tunlichst vermieden, daß wachsartige Verunreinigungen aus dem Pflanzenmehl in die ätherische Phäophytinlösung übergehen.

1. Beispiel: Das Ausgangsmaterial war Phäophytin aus Sambucus nigra von der Phytolzahl 32,9. Wir lösten die Substanz (1 g) in $^1/_4$ Liter Äther und versetzten langsam mit dem gleichen Volumen Alkohol. Das Enzympräparat (150 g) war mit 50 ccm Wasser befeuchtet. Die Behandlung bei Zimmertemperatur unter Schütteln an der Maschine dauerte 72 Stunden. Zur Isolierung des Phäophytins nach der Reaktion wurde der Alkohol mit Wasser herausgewaschen, die ätherische Lösung nach dem Trocknen mit Natriumsulfat stark eingeengt und das Phäophytin wiederholt aus wenig Chloroform mit Alkohol umgeschieden. Das Präparat (0,4 g) zeigte unter dem Mikroskop keine farlosen Beimischungen; aber es lieferte bei der Verseifung unreines, wachsartig erstarrendes Phytol, so daß der Phytolgehalt wohl zu hoch gefunden war.

$Z_u = 9{,}6$ (0,3154 : 0,0304); daraus berechnet sich die Umwandlungszahl 77.

2. *Beispiel*: Eine Verbesserung besteht im Zusatz von Rohchlorophyll. Bei einer genauen Wiederholung des ersten Versuches haben wir nur eine Abänderung getroffen. Die ätherische Phäophytinlösung ist statt mit Alkohol mit demselben Volumen Heracleumextrakt versetzt worden (aus 200 g durch rasche Extraktion bereitet). Neben dem Chlorophyll läßt sich das Phäophytin gut isolieren, wenn man den Äther verjagt und die alkoholische Flüssigkeit 2 Tage stehen läßt. Aus der Chlorophyllösung fällt das Phäophytin aus, nach dem Umscheiden (0,7 g) lieferte es bei der Phytolbestimmung ein paraffinähnliches Produkt; die kleine Menge des Alkohols war also unrein, die wahre Phytolzahl kleiner als die beobachtete.

$Z_u = 6{,}8$ (0,4479 : 0,0307); die Umwandlung erstreckte sich auf gegen 90 Proz.

3. Beispiel: Phäophytin ist in Aceton sehr leicht löslich, daher auch viel reichlicher in Aceton-Alkohol als in Äther-Alkohol. Die Lösung von 1 g in $^1/_2$ Liter der Mischung gleicher Teile Aceton und Alkohol blieb klar auf Zusatz von 50 ccm Wasser bei 25°. Das Enzym wurde dann trocken eingetragen, sonst blieb die Versuchsanordnung wie im 1. Beispiel. Das Reaktionsprodukt ist durch starkes Verdünnen des Filtrates mit Äther und Herauswaschen von Aceton und Alkohol isoliert worden; es gab reineres Phytol. Die Jodsilberzahl des Phäophytins war zu tief; daraus folgt, daß neben der Alkoholyse in geringerem Grade Hydrolyse eingetreten ist, nämlich in etwa 16 Proz. des Materials.

$$0{,}3320 : 0{,}0230; \quad Z_u = 6{,}9; \quad u_I = 84{,}0;$$
$$0{,}2245 : 0{,}1251; \quad J_u = 55{,}4; \quad u_{III} = 67{,}7.$$

Es wird leicht sein, die Hydrolyse allein auszuführen, indem man den Alkohol bei diesem Versuch wegläßt.

Außer dem Phäophytin ist es bis jetzt nicht gelungen, mit Hilfe der Chlorophyllase ein anderes Substrat umzusetzen; *Walrat* wurde in Alkohol-Äther durch das Enzym nicht alkoholysiert.

X. Pankreas- und Ricinuslipase mit Chlorophyll und Phäophytin.

Aus der Pankreasdrüse des Schweines haben wir nach den Angaben von H. Pottevin[1]) das Enzym dargestellt und seine sehr gute Wirksamkeit mittelst der Hydrolyse von Kokosfett kontrolliert.

Die Chlorophyllösung aus Heracleum (je 0,5 Liter mit 1,6 g Chlorophyll) haben wir mit je 1,5 g Pankreasenzym, also mit einem Vielfachen der für die Fettverseifung erforderlichen Menge 10 Stunden bei 35° unter Rühren und Beimischung von Calciumcarbonat behandelt, und zwar a) mit Zusatz von 50 ccm Wasser, b) ohne diesen Zusatz. Nach dem Abfiltrieren ist Phäo-

[1]) Bull. Soc. Chim. **35**, 693 (1906).

phytin in sehr guter Ausbeute abgeschieden worden. Der Phytolgehalt war nur ein wenig erniedrigt.

a) 0,5315 : 0,1573; $Z_u = 29{,}6$;
b) 0,5201 : 0,1537; $Z_u = 29{,}5$.

Der Vergleich der Jodsilberzahlen für den angewandten Extrakt und für das Produkt des Versuches a) zeigt, daß die kleine Änderung nicht Alkoholyse war, sondern Hydrolyse. Es ist kein Alkohol eingetreten.

$J_a = 30{,}6$ (0,1621 : 0,0496); $J_u = 30{,}5$ (0,2748 : 0,0837).

Auch Phäophytin verlor unter den Bedingungen, die für die Reaktion mit Chlorophyllase geeignet waren, nur sehr wenig Phytol. Wir behandelten es auch mit sehr viel Pankreas, und zwar 1,5 g Phäophytin (aus Sambucus) in $^1/_2$ Liter gleichteiliger Mischung von Alkohol und Aceton unter Zusatz von 50 ccm Wasser 20 Stunden lang bei 35°.

$Z_a = 32{,}9$; $Z_u = 31{,}7$; (0,5458 : 0,1732).

Daß die Lipase der Pflanzensamen von Alkohol paralysiert wird, ist schon in der schönen Untersuchung von W. Connstein, E. Hoyer und H. Wartenberg[1]) bemerkt worden. Da die übliche Untersuchung der Verseifung in der Titration der freien Säure bestand, konnte sich eine alkoholytische Wirkung der Beobachtung entzogen haben. Wir vermochten aber weder Walrat noch Chlorophyll (aus Brennesseln und aus Holunder) mit Ricinusenzym zu alkoholysieren.

Wir haben von dem Enzym, das wir aus geschälten Ricinussamen durch dreimaliges Verreiben mit Äther, dann mit Alkohol, und endlich noch wiederholt mit Äther bereiteten, schließlich eine außerordentlich große Menge angewandt, nämlich 35 g des staubfeinen Präparates (aus 100 g Samen). Damit bearbeiteten wir 1 Liter Chlorophyllösung aus Sambucus (2,2 g Chlorophyll) 72 Stunden lang unter Schütteln. Das in quantitativer Ausbeute isolierte Phäophytin ergab die Phytolzahl 32,4 (0,6635 : 0,2153), war also ganz unverändert.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3988, 4003 (1902).

Untersuchungen über Chlorophyll;

von *Richard Willstätter.*

[Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium des Schweizerischen Polytechnikums in Zürich.]

XII. Über Phytol I;

von *Richard Willstätter, Erwin W. Mayer* und *Ernst Hüni.*

(Eingelaufen am 10. Oktober 1910.)

Theoretischer Teil.

Das Phytol ist als eine alkoholische Komponente des Phäophytins vor einigen Jahren aufgefunden worden. Nach den mitgeteilten Untersuchungen enthält das Chlorophyll stets das Phytol und der Gehalt beträgt konstant fast $^1/_3$ des Moleküls. Über die Konstitution des Phytols hat die erste Beschreibung[1]) soviel ergeben, daß es der Zusammensetzung $C_{20}H_{40}O$ entspricht und daß es ein ungesättigter primärer Alkohol der Fettreihe mit verzweigter Kohlenstoffkette ist.

Die Spaltung des Phytols am Ort der Doppelbindung haben wir nach zwei verschiedenen Methoden mit dem gleichen Ergebnisse ausgeführt. Durch die Einwirkung von Chromsäure wie von Ozon wird Phytol abgebaut zu einem Keton $C_{15}H_{30}O$, destilliertes Phytol aber zu einem Keton $C_{13}H_{26}O$. Somit unterscheiden sich rohes und destilliertes, die als α- und β-Phytol bezeichnet werden sollen, durch den Ort der Äthylenbindung, er liegt zwischen dem 5. und 6. Kohlenstoffatom



$$(C_{14}H_{30})C{=}C(C_3H_7)CH_2OH$$

beim natürlichen Phytol, zwischen dem 7. und 8.



$$(C_{12}H_{26})C{=}C(C_5H_{11})CH_2OH$$

nach der Umlagerung durch die Destillation.

---

[1]) R. Willstätter und F. Hocheder, diese Annalen **354**, 205 (1907).

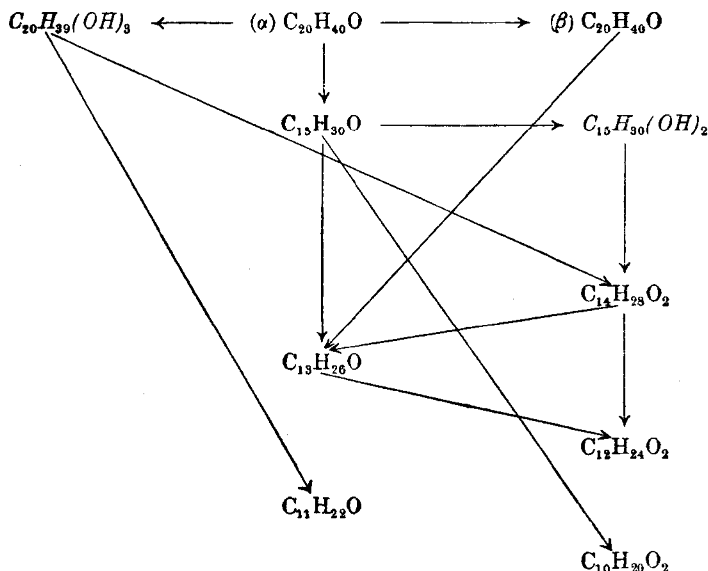
Abbau mit Chromsäure.

Leicht und glatt wird der ungesättigte Alkohol an der Stelle der Doppelbindung von Chromsäure angegriffen. Von verschiedenen Anwendungsformen des Oxydationsmittels haben wir namentlich zwei Verfahren in vielen Fällen vorteilhaft gefunden: Die Behandlung mit Chromtrioxyd unter Zusatz von konz. Schwefelsäure in Eisessig, oder mit Chromtrioxyd in Eisessig bei Gegenwart von Kaliumbisulfat. Die letztere Methode gibt uns die einfachsten Resultate und die reinsten Oxydationsprodukte.

Das Hauptprodukt der Oxydation von α-Phytol ist das Methylketon $C_{15}H_{30}O$, das in einer Ausbeute von über $^3/_4$ der Theorie auftritt; dabei verbrauchen die abgespaltenen fünf Kohlenstoffatome viel Sauerstoff. Untergeordnet entsteht durch die Oxydation der Carbinolgruppe zum Carboxyl die dem Phytol entsprechende Säure $C_{20}H_{38}O_2$, Phytensäure, und zwar nach dem Chromtrioxyd-Bisulfatverfahren in reinem Zustande. Die meisten anderen Bedingungen der Oxydation führen zu einem größeren Anteil an Säure, aber zu einem Gemisch von Phytensäure und einer gesättigten Säure von niederer Kohlenstoffatomzahl.

An anderer Stelle wird die durch viele tertiäre Kohlenstoffatome empfindliche Kette gespalten, wenn man zuerst durch Vermittelung des Dibromids Hydroxyle an Phytol addiert und dann Chromsäure anwendet. So entsteht ein Methylketon $C_{11}H_{22}O$, das dem ersten Keton sehr ähnlich ist und die Säure $C_{14}H_{28}O_2$, welche auch aus dem Keton $C_{15}H_{30}O$ auf dem Wege über das Olefin $C_{15}H_{30}$ und sein Glykol hervorgeht. Die Säure $C_{14}H_{28}O_2$ liefert dann mit Chromsäure noch ein gleichartiges Methylketon $C_{13}H_{26}O$ und wieder eine Säure $C_{12}H_{24}O_2$. Dieses Keton $C_{13}H_{26}O$ tritt auch zugleich mit einer Säure $C_{10}H_{20}O_2$ bei der Oxydation des Methylketons $C_{15}H_{30}O$ mit Chromsäure auf. Auch ist es mit dem Abbauprodukt identisch, das aus β-Phytol mit Chromsäure

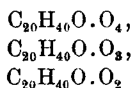
gebildet wird. Die folgende Tabelle stellt diese Ergebnisse der Oxydation zusammen.



Abbau mit Ozon.

Die Methode der Ozonidspaltung von C. Harries[1]) hat die Möglichkeiten der Oxydation ungesättigter Verbindungen wesentlich bereichert. Die Methode war uns für die Oxydation der Phytole wertvoll, um auf mehr als einem Wege den Ort ihrer Doppelbindungen festzustellen. Außerdem haben wir die Ozonmethode auch für den Abbau des Methylketons $C_{15}H_{30}O$ angewandt, indessen nicht mit so einfachen Resultaten, wie sie ein ungesättigtes Ausgangsmaterial gibt.

Die Phytolozonide


$$C_{20}H_{40}O.O_4,$$
$$C_{20}H_{40}O.O_3,$$
$$C_{20}H_{40}O.O_2$$

zeigen Bemerkenswertes, so genau auch das Bild der

[1]) Diese Annalen **343**, 311 (1905) und **374**, 288 (1910).

Ozonide bereits in den schönen Arbeiten von Harries gezeichnet worden ist.

Das Rohozonid weist bei nicht zu langem Ozonisieren die Zusammensetzung $C_{20}H_{40}O_4$ auf, aber es ist nicht einheitlich. Ein großer Teil ist leicht löslich in Holzgeist, der kleinere darin unlöslich. Das lösliche Ozonid ist sauerstoffreicher, gehört also zu den Oxozoniden, die von Harries[1]) und seinen Mitarbeitern und von O. Diels[2]) bei Olefinen und Cycloolefinen beobachtet worden sind. Es ist interessant, daß das Oxozonid bei monatelangem Stehen im Vakuumexsiccator ein Atom Sauerstoff verliert, so daß die Verbindung im Zustand der Gewichtskonstanz der Formel mit drei Atomen addierten Sauerstoffs entspricht.

Eine neue Erscheinung bei der Einwirkung von Ozon ist die Bildung des Moloxydes $C_{20}H_{40}O.O_2$, das im holzgeistunlöslichen Teil des Rohozonids vorliegt. Im Verhalten und im Zerfall beim Verkochen unterscheidet es sich nicht von den anderen Sauerstoffverbindungen.

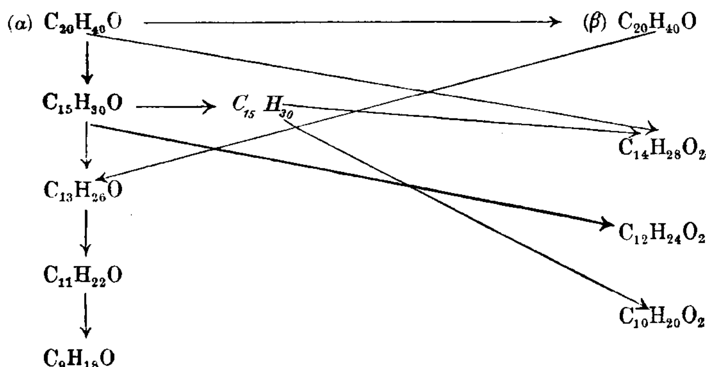
Die Ozonide von α-Phytol liefern beim Verkochen das Keton $C_{15}H_{30}O$ und in untergeordneter Menge die Säure $C_{14}H_{28}O_2$, aus destilliertem Phytol entsteht auf gleiche Weise das Keton $C_{13}H_{26}O$. Das erste Keton wird durch Einwirkung von Ozon und Hydrolyse der gebildeten Peroxyde je nach der Arbeitsweise abgebaut zu den Methylketonen $C_{13}H_{26}O$, $C_{11}H_{22}O$ und $C_9H_{18}O$, neben welchen die Säure $C_{12}H_{24}O_2$ auftritt. Die Säure $C_{14}H_{28}O_2$ entsteht mit Ozon zwar nicht direkt aus dem Keton $C_{15}H_{30}O$, aber aus dem durch Reduktion zum sekundären

---

[1]) C. Harries und H. Neresheimer, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2846 (1906) und **41**, 38 (1908); C. Harries und A. Himmelmann, ebenda **41**, 2198 (1908); C. Harries und H. v. Splawa-Neymann, ebenda **41**, 3552 (1908); C. Harries und K. Häffner, ebenda **41**, 3098 (1908); diese Annalen **374**, 331 (1910); C. Harries und R. Koetschau, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 3305 (1909); K. Langheld, ebenda **41**, 1023 (1908).

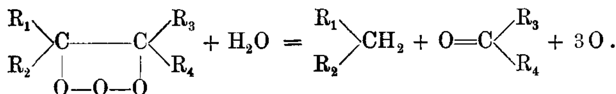
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2596 (1908).

Alkohol und Wasserabspaltung erhaltenen Olefin $C_{15}H_{30}$. Sie wird bei dieser Bildung von der Säure $C_{10}H_{20}O_2$ begleitet.

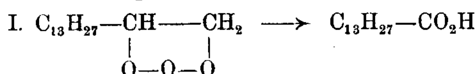


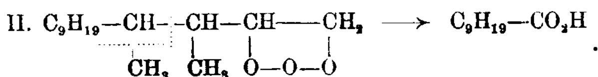
Außer den normalen Spaltungsprodukten der Ozonide und Peroxyde begegnen wir eigentümlichen Nebenprodukten.

Der Zerfall der α-Phytolozonide läßt immer in kleiner Menge einen gesättigten Kohlenwasserstoff, $C_{15}H_{32}$, entstehen. Die Hydrolyse hat an das größere Spaltungsstück des Phytols zwei Atome Wasserstoff gefügt, und der addierte Sauerstoff ist entweder gänzlich vom kleineren Bruchstück verbraucht oder z. T. entbunden worden, sei es molekular oder in Form von Hydroperoxyd:



Das Olefin $C_{15}H_{30}$, dessen Doppelbindung gemäß der Oxydation seines Glykols zur Säure $C_{14}H_{28}O_2$ am Ende der Kette steht, zerfällt beim Verkochen des Ozonides nur zum kleineren Teil (Schema I) zwischen den mit Sauerstoff beladenen Kohlenstoffatomen, überwiegend aber an einer gesättigten Stelle (Schema II).





Dabei tritt die Säure $C_{10}H_{20}O_2$ in eigentümlicher Form auf, nämlich mit dem entsprechenden primären Alkohol verestert.

Diesen Alkohol $C_{10}H_{21}OH$ beobachtet man auch in der Form seines Äthers bei vielen Spaltungen in kleiner Menge, so bei der Einwirkung von Ozon auf das Keton $C_{15}H_{30}O$ und auch bei dessen Oxydation mit Chromsäure.

Die Oxydationsprodukte.

Die wichtigsten Abbauprodukte des Phytols, indifferente und sauere, gehören zwei homologen Reihen an. Eine Reihe umfaßt die Ketone; von ihnen sind die Glieder mit 15 und 13 Kohlenstoffatomen rein erhalten und genau untersucht worden, die Verbindungen mit 11 und 9 Kohlenstoffatomen schwerer zugänglich geblieben und nicht ebenso sicher bearbeitet. Die Ketone entstehen nach folgenden Methoden:

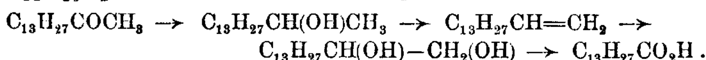
$C_{15}H_{30}O$ aus α-Phytol mit Chromsäure oder durch die Ozonidspaltung,

$C_{13}H_{26}O$ aus β-Phytol mit Chromsäure oder durch die Ozonidspaltung, aus dem Keton $C_{15}H_{30}O$ mit Chromsäure oder Ozon, aus der Säure $C_{14}H_{28}O_2$ mit Chromsäure,

$C_{11}H_{22}O$ aus Trioxyphytan mit Chromsäure und aus den Ketonen $C_{15}H_{30}O$ und $C_{13}H_{26}O$ mit Ozon,

$C_9H_{18}O$ aus den drei ersten Ketonen mit Ozon.

Diese Verbindungen sind Methylketone. Obwohl mit Hypobromit nur eine Spur Bromoform und durch Beckmannsche Umlagerung nur wenig Methylamin entsteht, wird die Acetylgruppe im Keton $C_{15}H_{30}O$ dadurch bewiesen, daß es sich auf dem Wege über den Alkohol, das Olefin und dessen Glykol mit Chromsäure zur Säure $C_{14}H_{28}O_2$ abbauen läßt nach folgenden Formeln:



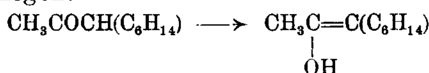
$$C_{13}H_{27}COCH_3 \rightarrow C_{13}H_{27}CH(OH)CH_3 \rightarrow C_{13}H_{27}CH{=}CH_2 \rightarrow C_{13}H_{27}CH(OH){-}CH_2(OH) \rightarrow C_{13}H_{27}CO_2H\,.$$

Die vier Ketone sind einander im Verhalten und in den physikalischen Eigenschaften überraschend ähnlich.

Nach der Destillation bilden sie hellgelbgrünliche Öle, deren Farbe erst bei längerem Stehen verschwindet. Ihre Siedepunkte liegen sehr nahe beieinander, $C_{11}H_{22}O$ siedet sogar eine Spur höher als $C_{13}H_{26}O$, $C_9H_{18}O$ kaum tiefer.

Daher erscheinen die Siedepunkte, namentlich der Ketone mit 9 und 11 Kohlenstoffatomen, obwohl sie viele Verzweigungen enthalten, weitaus zu hoch im Vergleich mit den normalen Methylketonen und mit niedrigeren verzweigten Methylketonen z. B. $CH_3—CO—CH(CH_3)—CH(CH_3)_2$ vom Siedep. 135—140°. Die Anomalie reiht sich an wenige Fälle der Literatur an, in denen homologe Reihen fallenden Siedepunkt aufweisen, z. B. die aliphatischen Säureamide und die α-Glykole.

Diese rätselhaft hohen Siedepunkte[1]), welche die Tabelle zusammenstellt, scheinen uns nur mit der experimentell zu prüfenden Annahme erklärlich, daß die Ketone nicht als Carbonylverbindungen, sondern als Enole vorliegen:



$$CH_3COCH(C_6H_{14}) \longrightarrow CH_3C(OH){=}C(C_6H_{14})$$

Keton	Siedepunkt im Vakuum	Siedep. bei 720 mm	d_4^0	Schmelzp. des Semicarbazons	Siedep. des entspr. norm. Methylketons
$C_{15}H_{30}O$	173—174° (9 mm)	292°	0,853	64,5°	294°
$C_{13}H_{26}O$	168—170 (10 mm)	288—289°	0,865	62°	263°
$C_{11}H_{22}O$	168—170 (8 mm)	—	—	68—72°	232°
$C_9H_{18}O$	168 (10 mm)	282°	0,836	75°	195°

Die zweite Reihe von Abbauprodukten der Phytole besteht aus gesättigten Fettsäuren, nämlich:

[1]) Auch bei einigen anderen Abbauprodukten des Phytols beobachten wir ungewöhnlich hohe Siedepunkte. Der Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{32}$ z. B., der viele Methylgruppen enthält, siedet (261 bis 263°) nur 8° niederer als sein normales Isomeres, und das Olefin $C_{15}H_{30}$ siedet (290°) sogar um fast 30° höher als der gesättigte Kohlenwasserstoff.

$C_{14}H_{28}O_2$ aus α-Phytol mit Ozon, aus Trioxyphytan mit Chromsäure und aus dem Olefin $C_{15}H_{30}$ nach der Ozonmethode oder über das Glykol mit Chromsäure;

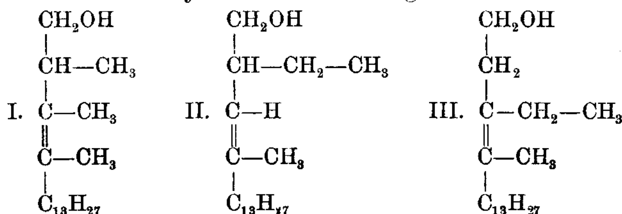
$C_{12}H_{24}O_2$ aus dem Keton $C_{15}H_{30}O$ mit Ozon, aus $C_{13}H_{26}O$ durch Chromsäure, aus der ersten Säure mit Chromsäure;

$C_{10}H_{20}O_2$ aus dem Keton $C_{15}H_{30}O$ mit Chromsäure, aus dem Ozonid des Olefins $C_{15}H_{30}$.

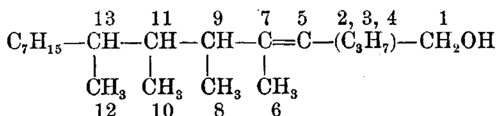
Keine von diesen Säuren krystallisiert, sie erinnern im Habitus noch an Phytol. Obwohl gegen Brom gesättigt, sind sie gegen Permanganat nur kurze Zeit beständig.

Struktur des Phytols.

Zwischen dem Carbinolrest und dem doppelt gebundenen Kohlenstoff des α-Phytols liegen drei Kohlenstoffatome. Die dem Phytol entsprechende Phytensäure ist gemäß ihrer Umwandlung in das isomere γ-Lacton eine Δ^2-Säure. Demnach stehen für die ersten fünf Kohlenstoffatome des Phytols nur drei Möglichkeiten zur Wahl:

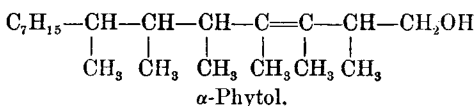


Von diesen drei Formeln erscheint die mit Methylgruppen (I) als die wahrscheinlichste, weil auch die Kohlenstoffatome 7, 9, 11 und 13

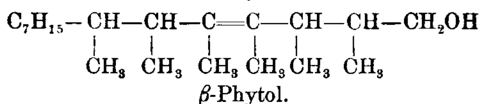


Methylgruppen tragen, die durch das Auftreten der Methylketone und der um je ein Kohlenstoffatom ärmeren Carbonsäuren nachgewiesen sind.

Mit dieser einen Wahrscheinlichkeitsannahme sind die Strukturformeln der beiden Phytole, die sich durch den Ort der Doppelbindung unterscheiden, folgendermaßen bestimmt:

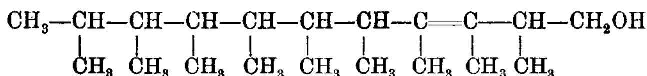


α-Phytol,

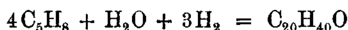


β-Phytol.

Soweit reichen für die sichere Kenntnis der Struktur die bisherigen Abbauversuche. Aber die niedrigsten Oxydationsprodukte erlauben noch Vermutungen über die Struktur des in diesen Formeln nicht aufgelösten Alphyls C_7H_{15}. Die Säure $C_9H_{19}CO_2H$ und das Keton $C_7H_{15}CO.CH_3$ sind in ihren Eigenschaften den höheren Homologen merkwürdig ähnlich und von den normalen Isomeren ganz verschieden. Es ist daher wahrscheinlich, daß die Gruppe C_7H_{15} viele Verzweigungen und zwar Methyle enthält. Und es erscheint uns als eine für die weitere Untersuchung des Phytols wegleitende Vermutung, daß dieses Alphyl dem Teile des Moleküls von bekannter Struktur ähnlich konstituiert ist, also noch vier Methyle enthält, gemäß folgender hypothetischer Formel für α-Phytol:



Nach dieser Annahme denken wir uns das Phytol aus den gleichen Bausteinen zusammengesetzt wie aliphatische und cyclische Terpene und Kautschuk. Nämlich wie Geraniol und Limonen aus 2 Mol. Isopren aufgebaut sind, so erscheinen 4 Mol. Isopren kondensiert



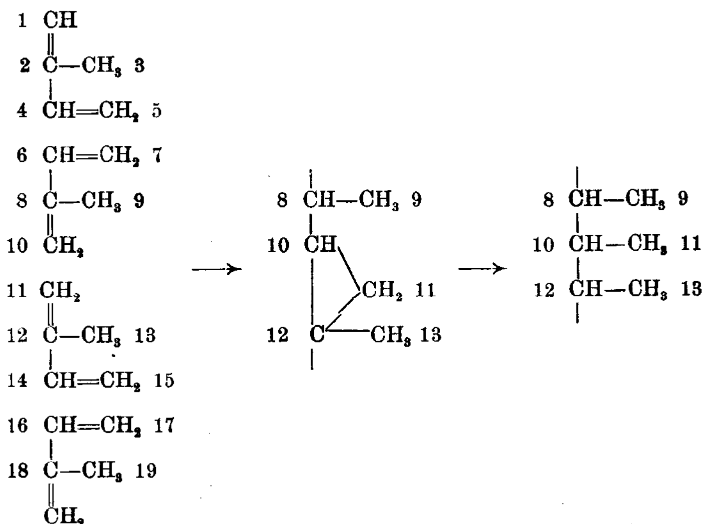
$$4C_5H_8 + H_2O + 3H_2 = C_{20}H_{40}O$$

zum Phytol, vielleicht 8 Mol. zum Carotin[1]) von der Formel $C_{40}H_{56}$.

Wenn man allerdings aus Isoprensystemen das Gerüst des Phytols zusammensetzt, so lassen sich Widersprüche zu dem sicheren Inhalt unserer Phytolformel

[1]) R. Willstätter und W. Mieg, diese Annalen 355, 1 (1907).

nur mit der Annahme einer Strukturverschiebung vermeiden, am einfachsten so, wie sie die folgende Skizze andeutet:



Experimenteller Teil.

I. Kapitel. Phytol und seine Derivate.

α- und β-Phytol.

Das Ausgangsmaterial für unsere Arbeit, 860 g Phytol, gewannen wir durch die Hydrolyse von 3 kg Phäophytin hauptsächlich aus Brennesseln, Gras und Holunder, nämlich aus ungefähr 1000 kg trockner Blätter. Wir führten die Verseifung nach dem Verfahren von Willstätter und Hocheder aus, mit den Abänderungen, die für die Bestimmung der Phytolzahl[1]) erprobt worden sind. Das Phytol wird nach der Verseifung mit siedender methylalkoholischer Kalilauge ohne Verdünnen mit Wasser durch Ausschütteln mit Äther und Dekantieren extrahiert; die ätherische Lösung wird zweimal mit sehr

---

[1]) R. Willstätter in Abderhaldens Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. II, S. 705 und R. Willstätter, F. Hocheder und E. Hug, diese Annalen 371, 18 (1909).

verdünnter Lauge und noch oftmals mit Wasser (nicht mit konz. Salzsäure) gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und mit Tierkohle entfärbt.

Rohes und destilliertes Phytol enthalten die Doppelbindung an verschiedenem Ort und zeigen charakteristische Unterschiede; sie sollen als α- und β-Phytol bezeichnet werden.[1])

Die Destillation des Phytols haben Willstätter und Hocheder unter äußerst niedrigem Drucke ausgeführt. Im Vakuum der Wasserstrahlpumpe war es nicht gelungen, Phytol ohne Zersetzung zu destillieren, gewiß weil Destillationskolben mit Wurtzschen Kugeln angewandt wurden, die ein Überhitzen der Substanz notwendig machten. Es hat sich gezeigt, daß Phytol aus Claisenkolben sogar in Portionen von 10—30 g bei 8—12 mm Druck ganz ohne Zersetzung und ohne Bildung erheblichen Rückstandes destilliert werden kann. Es siedet unter 9—10 mm Druck konstant bei 203—204° (Quecksilber im Dampf). Das Destillat zeigte sich in der Zusammensetzung[2]) und in der Mischbarkeit mit Holzgeist, Petroläther und Eisessig unverändert.

I. 0,1716 g gaben 0,5092 CO_2 und 0,2086 H_2O.
II. 0,1580 g „ 0,4712 CO_2 „ 0,1904 H_2O.
III. 0,1403 g „ 0,4168 CO_2 „ 0,1732 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{40}O$	Gef. I	II	III
C	80,99	80,95	81,33	81,02
H	13,61	13,52	13,48	13,80

Zur Beschreibung führen wir noch den Brechungsindex an, der bei α- und β-Phytol ziemlich übereinstimmt.

α-Phytol: $d_4^{20} = 0,856$; $n_D^{20} = 1,46364$;

Mol.-Refr. $\left(\text{nach der Formel: } \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d}\right)$ gef. 96,05, ber. 95,29.

β-Phytol: $d_4^{20} = 0,852$; $n_D^{20} = 1,46380$;
Mol.-Ref. gef. 95,95, ber. 95,29.

---

[1]) Unter Phytol schlechtweg ist das nicht destillierte (α) zu verstehen.

[2]) Die Analysen sind mit drei verschiedenen Präparaten ausgeführt worden.

Die Angabe von Willstätter und Hocheder für die optische Aktivität von α-Phytol finden wir bestätigt.

Die Jodzahl der beiden Phytole nach von Hübls[1]) Methode stimmt mit der Addition von Brom scharf überein, die mit der Aufnahme von 1,05 Mol. beendigt ist.[2])

α-Phytol: 0,2183 g erforderten entsprechend 15,56 ccm $^n/_{10}$-Thiosulfat 0,1976 g Jod, d. i. 1,05 Mol. Jodzahl gef. 90,5, ber. 85,5.

β-Phytol: 0,4316 g erforderten entsprechend 30,92 ccm $^n/_{10}$-Thiosulfat 0,3973 g Jod, d. i. 1,05 Mol. Jodzahl gef. 91,2, ber. 85,5.

Eine zum Nachweis des Phytols z. B. in Phäophytinpräparaten brauchbare Reaktion ist die Bildung eines beständigen farblosen Öles beim Kochen mit konz. Salpetersäure. Wenn man Phytol mit reiner Salpetersäure erhitzt, so tritt eine lebhafte Reaktion ein. Verdünnt man nach einigen Minuten, so wird ein zu Boden sinkendes dickes Öl vollständig gefällt, das in ätherischer Lösung durch Einleiten von Ammoniak von einer kleinen Menge Säure befreit wird. Das Öl hat den Stickstoffgehalt eines Nitrosites; nur ist es zweifelhaft, ob es das Molekül des Phytols intakt enthält.

0,1277 g gaben 8,80 ccm Stickgas bei 18° und 723 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{40}O_4N_2$	Gef.
N	7,53	7,51

Bei längerem Kochen mit der Salpetersäure entsteht eine stickstoffhaltige Säure, deren alkalische Lösung intensiv gelb ist.

Autoxydation des Phytols.

In der ersten Beschreibung des Phytols ist eine Eigenschaft noch nicht erwähnt worden, die zwar nicht an allen, aber an zahlreichen Präparaten von Phytol, und zwar in recht verschiedenem Maße, bei längerem Stehen bemerkbar wurde. Viele Phytolpräparate, rohe

[1]) Dingl. Polyt. Journ. **253**, 281 (1884).

[2]) Diese Annalen **354**, 248 (1907).

wie destillierte, veränderten sich nämlich bei mehrmonatlichem Stehen in mit Kork verschlossenen Gefäßen; die Stopfen wurden hell gebleicht, das Öl nahm einen scharfen, stechenden Geruch an und die Atmosphäre über der Flüssigkeit rötete befeuchtetes Lackmuspapier stark. Dabei wurde das Phytol allmählich ganz zähflüssig und seine alkoholische Lösung verbrauchte dann erhebliche Mengen Alkali zur Neutralisation.

Phytol ist also autoxydabel in der Art wie ungesättigte Kohlenwasserstoffe nach den Untersuchungen von C. Engler und J. Weißberg,[1]) z. B. Terpentinöl und Amylen. Es ist also nicht nur Autoxydator, sondern zugleich Acceptor, indem es den Sauerstoff des nachweislich entstehenden Moloxyds zum großen Teil selbst verbraucht. Nebenher geht beim Phytol immer die Zerstörung des Korkes. Das Auftreten eines Peroxydes läßt sich nach den Angaben von Engler nachweisen: Versetzt man Titansulfat mit ein wenig Phytol, so tritt oft schon nach einer Stunde Gelbfärbung ein, die sich bei weiterem Stehen stark vertieft, während uns Olein- und Erucylalkohol die Reaktion nicht, Geraniol und Nerol nur langsam zeigen. Die Chromsäurereaktion des Hydroperoxyds bleibt dabei aus. Aus neutraler Jodkaliumlösung setzt das autoxydierte Phytol Jod in Freiheit. Den Oxydationsverlauf bei verschiedenen Präparaten haben wir durch die Titration der gebildeten Säure verglichen. Es war wohl denkbar, daß von der entstandenen Säure ein Teil durch Esterbildung mit noch vorhandenem Phytol verbraucht würde, daß also die freie Säure nicht den ganzen Betrag an saurem Oxydationsprodukt darstellt. Wir haben aber durch die Verseifungsprobe gefunden, daß diese Esterifizierung nicht eintrat; die Säurezahl war gleich der Verseifungszahl.

Die Bildung von Säure ging bei beliebig langem

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 31, 3046 (1898); C. Engler, ebenda 33, 1090 (1900); C. Engler u. J. Weißberg, Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation (Braunschweig 1904).

Stehen nicht über etwa 32 Proz. des Phytols hinaus. Wir rechnen durchgehends mit der Annahme, daß 1 Mol. Phytol 1 Mol. Säure bilde.

Präparat	ccm $^n/_{10}$-Alkali für 1 g Substanz	Säure Proz.	Zeit
β-Phytol	10,60	31,2	6 Monate
Dasselbe	10,64	31,5	29 „

Die Geschwindigkeit der Autoxydation ist sehr ungleich bei Phytolpräparaten aus verschiedenen Pflanzen, und auch bei mehreren Darstellungen aus der nämlichen Pflanze; während manche sich mehr als ein Jahr ohne merkliche Änderung halten, beginnt bei anderen die Oxydation schon in den ersten Monaten.

Phytol aus	ccm $^n/_{10}$-Alkali für 1 g Substanz	Säure Proz.	Zeit
Brennesseln a .	0,847	2,5	28 Monate
Dasselbe b .	6,58	18,9	14 „
Dasselbe c .	10,58	31,3	39 „
Gras	10,84	32,1	49 „
Platane . . .	4,45	13,1	13 „
Weichsel . . .	10,27	30,4	16 „
Alchemilla . .	8,84	26,2	13 „
Frauenhaar . .	1,64	4,9	15 „
Senna	1,27	3,8	17 „
Bärenklau . .	1,32	3,9	13 „

Hiernach ist es sehr wahrscheinlich, daß die Autoxydation katalytisch beschleunigt wird durch eine noch nicht zu definierende, ungleichmäßig auftretende, spurenweise Beimischung, die übrigens auch im destilliertem Phytol anzunehmen ist.

Aus einigen wiederholt titrierten Proben ergibt sich, daß die Bildung von Säure durch die Autoxydation zuert mit sich steigernder Geschwindigkeit erfolgt (bei A ist nämlich die Geschwindigkeit vom 14.—20. Monat größer als vorher). Dann nimmt die Geschwindigkeit ab (bei B ist sie vor dem 14. Monat größer als nachher), bis in

gleichen Zeiten (bei B vom 14.—43. Monat) genau gleiche Mengen von Säure hinzukommen, solange als noch eine Vermehrung derselben eintritt.

Phytol aus		ccm $^{n}/_{10}$-Alkali für 1 g Substanz	Säure Proz.	Zeit
A	Gras . . .	6,07	17,8	14 Monate
	Dasselbe . .	10,52	30,9	20 „
B	Brennesseln .	6,58	18,9	14 „
	Dasselbe .	6,86	20,2	20 „
	Dasselbe .	8,41	24,9	43 „

Die bei der Autoxydation gebildete Säure ist nicht einheitlich. Sie ist ungesättigt. Ihre Jodzahl (38) und die Elementaranalyse deuten darauf hin, daß ein Gemisch annähernd gleicher Gewichtsmengen von Phytensäure und einer gesättigten Carbonsäure mit ungefähr 10 Kohlenstoffatomen vorliegt.

0,1239 g erforderten entsprechend 3,89 ccm $^{n}/_{10}$-Thiosulfat 0,0494 J.
0,1510 g gaben 0,4076 CO_2 und 0,1620 H_2O.

	Gefunden
C	73,62
H	12,00

Phytolphthalestersäuren, $C_6H_4(COOH)(COOC_{20}H_{39})$.

Willstätter und Hocheder[1]) haben vergebens versucht, die Phytolphthalestersäure durch Erhitzen des Alkohols mit Phthalsäureanhydrid in Benzol darzustellen; sie beobachteten dabei die Umwandlung des Anhydrides in Phthalsäure. Es ist uns gelungen, nach derselben Methode die Phthalestersäure zu gewinnen, und eine überraschende Erklärung zu finden für das negative Resultat von Willstätter und Hocheder.

Die Phthalestersäure zerfällt nämlich bei sehr geringem Überhitzen in *Phytadien* und Phthalsäure. Wenn man α- und β-Phytol oder Dihydrophytol in benzolischer Lösung mit Phthalsäureanhydrid auf dem Wasserbad am

[1]) Diese Annalen **354**, 249 (1907).

Rückflußkühler kocht, so entstehen die drei Phthalestersäuren in guter Ausbeute. Erwärmt man dagegen im Baboschen Trichter aus Eisenblech, so trüben sich die Lösungen allmählich und scheiden schließlich quantitativ Phthalsäure aus. So entsteht *Phytadien* aus Phytol, *Phyten* aus Dihydrophytol.

Der Zerfall trat schneller beim destillierten Phytol ein, das auch unter den Bedingungen der Esterbildung nach Menschutkin ein viel stärkeres Sinken der Esterausbeute bei längerem Erhitzen zeigt. Dieselbe Neigung zur Olefinbildung beim Überhitzen hat auch die Destillation des Phytols im Vakuum erschwert (s. S. 83).

Die Isolierung der Phytolphthalestersäuren gründet sich auf die ungewöhnlichen Löslichkeitsverhältnisse ihrer Salze.

Wir erwärmen α-Phytol mit dem gleichen Gewicht Phthalsäureanhydrid und dem vierfachen trocknen Benzols am Rückflußkühler 5 Stunden lang; die klare Lösung wird eingedampft und der Rückstand mit Äther aufgenommen. Um die Estersäure zu reinigen, kann man sie mittelst eines ätherlöslichen Salzes von etwas Phthalsäure befreien, mit Hilfe eines wasserlöslichen von Anhydrid und Phytol. Die ätherische Lösung wird mit etwa der berechneten Menge sehr verdünnter Kalilauge versetzt und zur Vermeidung von Emulsionen nur ganz vorsichtig umgeschwenkt. Der Äther enthält dann die Kaliseife, er reagiert alkalisch. Mit Natron, Soda oder Ammoniak kann man die Säure nicht aus dem Äther in Wasser überführen, hingegen mit Piperidin, wenn man die ätherische Lösung mit dieser Base und dann vorsichtig mit Wasser versetzt. Aus der Lösung des Piperidinsalzes scheiden wir mit Kochsalz die schwerlösliche Natronseife ab, die beim Schütteln in Äther übergeht, und durch Ansäuren die freie Phytolphthalestersäure.

Einfacher wird diese aus der rohen ätherischen Lösung isoliert, indem man sie zuerst zusammen mit

beigemischter Phthalsäure in sehr verdünnte wäßrige Piperidinlösung überführt. Dann bringt man sie durch Zufügen von reinem Kochsalz als Natronsalz in Äther. Die Lösung wird mit Schwefelsäure geschüttelt, gewaschen und nach dem Trocknen im Vakuum eingedampft. Die Estersäure hinterbleibt als Sirup in einer Ausbeute von etwa 84 Proz. der Theorie.

Die *α-Phytolphthalestersäure* ist leicht löslich in den Alkoholen, Eisessig, Benzol und Chloroform. Sie entfärbt in Eisessiglösung Permanganat wie Phytol und addiert 1 Mol. Brom; das Bromid ist ein leicht zersetzliches Öl. In alkoholischer Lösung läßt sich die Estersäure unter Anwendung von Lackmus titrieren.

0,2587 g erforderten 5,00 ccm $^{n}/_{10}$-NaOH, ber. für $C_{28}H_{44}O_4$ 5,10 ccm.

Zur Kennzeichnung des Phytols eignet sich besonders das *Silbersalz der α-Phytolphthalestersäure*, welches beim Vermischen der genau neutralisierten alkoholischen Lösung der Säure mit etwas weniger als der berechneten Menge alkoholischer Silbernitratlösung krystallinisch ausfällt. Es läßt sich durch Verdünnen der benzolischen Lösung mit Holzgeist umkrystallisieren und bildet dann mikroskopische flache Prismen vom konstanten Schmelzp. 119°. Das Silbersalz ist in Äther, Benzol und heißem Alkohol leicht löslich, schwer in kaltem Alkohol, noch schwerer in Holzgeist; auch in heißem Ligroin löst es sich beträchtlich. Für die Analyse dienten Rohprodukt (Best. I) und umkrystallisiertes Salz (Best. II).

I. 0,1984 g gaben 0,0392 Ag.
II. 0,1449 g „ 0,0285 Ag.

	Ber. für $C_{28}H_{43}O_4Ag$	Gef. I	Gef. II
Ag	19,57	19,76	19,66

β-Phytolphthalestersäure. Destilliertes Phytol lieferte unter denselben Bedingungen wie rohes eine Phthalestersäure, aber die Ausbeute war geringer. Die Säure ist der *α*-Verbindung sehr ähnlich, ein dickes Öl, das

in Alkohol, Äther und Eisessig leicht löslich ist, aber nicht in jedem Verhältnis damit mischbar.

0,4702 g erforderten 1,05 ccm n-NaOH; ber. für $C_{28}H_{44}O_4$ 1,04 ccm.

Auch die Salze stimmen in den Löslichkeitsverhältnissen und anderen Eigenschaften mit den α-Derivaten überein. Das Silbersalz läßt sich gut aus Alkohol umkrystallisieren, worin es sich leicht in der Hitze, schwer in der Kälte löst. In Äther, Chloroform und Benzol ist es sehr leicht löslich, in Petroläther fast unlöslich. Es bildet Prismen vom Schmelzp. 116°.

0,2642 g gaben 0,0519 Ag.

	Ber. für $C_{28}H_{43}O_4Ag$	Gef.
Ag	19,57	19,64

Zum Vergleich mit dem Phytolderivat stellten wir die *Phthalestersäure* eines normalen höheren Alkohols dar, *des Cetylalkohols.* Auch diese Säure bildet ätherlösliche, seifenähnliche Salze. Die Löslichkeitsverhältnisse weichen von den oben beschriebenen ab; das Natriumsalz ist in Wasser schwer, in Äther leicht löslich, das Kaliumsalz verhält sich umgekehrt, löst sich aber leicht in Äther-Alkoholgemisch. Die *Cetylphthalestersäure* wird daher isoliert durch Überführen als Kaliumsalz in wäßrige und dann als Natriumsalz in ätherische Lösung. Die freie Säure ist paraffinartig und bildet undeutliche Krystalle, die aus Benzol und aus Chloroform wiederholt umkrystallisiert bei 61—62° schmelzen.

0,3014 g erforderten 7,90 ccm $^n/_{10}$-$Ba(OH)_2$; ber. für $C_{24}H_{38}O_4$ 7,82 ccm.

Das *cetylphthalestersaure Silber* ist in Äther und Alkohol in der Kälte schwer, leichter in der Wärme löslich und krystallisiert aus den beim Sieden erhaltenen Lösungen schön aus. Beim Übergießen mit Benzol, worin es sich schon kalt ziemlich leicht löst, wird das Salz schleimig; eigentümlicherweise krystallisiert es reichlich aus der heiß- wie auch aus der kaltgesättigten Benzollösung.

I. 0,2065 g (Rohprodukt) gaben 0,0459 Ag.
II. 0,1979 g (umkrystallisiert) gaben 0,0432 Ag.

	Ber. für $C_{24}H_{37}O_4Ag$	Gef. I	Gef. II
Ag	21,71	22,22	21,83

Phytyläther $C_{20}H_{39}OC_{20}H_{39}$.

Versetzt man die Eisessiglösung von Phytol mit konz. Schwefelsäure, so trübt sie sich und scheidet in einigen Minuten den Äther als dickliches Öl ab. Dieser ist im Gegensatz zum Phytol und Phytadien sehr schwer löslich in Eisessig und in Methylalkohol, mit Äther und Petroläther ist er mischbar. Für die Analyse wurde das Öl im Vakuum bei 100° vom Lösungsmittel befreit.

0,1356 g gaben 0,4175 CO_2 und 0,1627 H_2O.

	Ber. für $C_{40}H_{78}O$	Gef.
C	83,53	83,97
H	13,68	13,42

Der Phytyläther addiert Brom in Chloroformlösung anfangs schnell, gegen Ende langsam und unter geringer Entwickelung von Bromwasserstoff; er verbrauchte 2,12 Mol. Brom. Der Äther ist vielleicht identisch mit einem früher bei der Destillation des Phytols beobachteten Nebenprodukt, dessen Zusammensetzung und Molekulargewicht angegeben worden ist.[1])

Phytanol (Dihydrophytol), $C_{20}H_{42}O$.

Elektrolytische Reduktion von Phytol.

Die Hydrierung des Phytols gelingt nicht mit Hilfe von Alkalimetall und Äthyl- oder Amylalkohol. Hingegen konnten wir sie auf elektrolytischem Wege ausführen, nämlich unter Anwendung von platinierten Platinelektroden[2]) in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung nach dem Verfahren, mit welchem C. F. Böhringer und Söhne[3])

---

[1]) Diese Annalen **354**, 257 (1907).

[2]) Bei Anwendung von Bleielektroden verlief die Reduktion viel weniger günstig.

[3]) D. R. P. 187788; Chem. Centralbl. **1907**, II, 1287 und **1908**, I, 185.

die Reduktion ungesättigter Fettsäuren und ihrer Ester erzielt haben.

Wir tauchten die platinierte Platinkathode in die, Lösung von 5 g Phytol in 200 ccm absolutem Alkohol die mit 5 ccm konz. Schwefelsäure versetzt war, und trennten diese Flüssigkeit mittelst eines Tondiaphragmas, das mit einer Mischung von Alkohol und Schwefelsäure beschickt war, vom Raume der ebenfalls platinierten Platinanode. Es erwies sich als vorteilhaft, während der Dauer des Stromdurchganges die Phytollösung zu kühlen. Zur Reduktion diente ein Strom von etwa 3 Amp. auf 1 qm Elektrodenfläche und einer Spannung von 6 Volt. Wir verfolgten die Veränderung des Phytols durch Titration mit Brom und fanden das Produkt erst nach 8 Tagen gesättigt. Die Ausbeute betrug 3,8 g, den Verlust hatte Diffusion von Phytol durch das Diaphragma in den Anodenraum verursacht.

Das Reduktionsprodukt war ein Gemisch von *Dihydrophytol* und *Phytan*. Daher mischte es sich zwar mit wenig Holzgeist, trübte sich aber mit mehr Lösungsmittel. Schon bei einmaliger Fraktionierung im Vakuum ging unter 9,6 mm Druck zwischen 201,5—204,5° der Alkohol annähernd rein über nach Abtrennung des bei 170,5—170,7° siedenden Kohlenwasserstoffs. Durch wiederholte Fraktionierung wurde das Dihydrophytol vollkommen gereinigt (Best. II). Die Menge des Kohlenwasserstoffs war nicht hinreichend, um ihn von sauerstoffhaltigen Verbindungen ganz zu befreien, doch konnten wir das Phytan durch sein Verhalten gegen Lösungsmittel und gegen Brom identifizieren.

Das Phytanol stimmte in seinen Eigenschaften mit dem Produkt der folgenden Reduktionsmethode überein.

I. 0,1618 g gaben 0,4747 CO_2 und 0,2037 H_2O.

II. 0,1953 g „ 0,5777 CO_2 „ 0,2481 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{42}O$	Gef. I	Gef. II
C	80,45	80,01	80,67
H	14,19	14,08	14,21

Reduktion mit Platin und Wasserstoff.

Die Methoden von Sabatier und Senderens sowie von Ipatiew waren für Phytol wegen seiner Nichtflüchtigkeit und seiner Zersetzlichkeit bei höherer Temperatur nicht anwendbar. Das Erfordernis, Phytol zu reduzieren, hat uns dazu geführt, eine von S. Fokin[1]) gegebene Anregung zu verfolgen und die Anwendung der Platinkatalyse zur Reduktion auszuarbeiten. Auf diese Weise ist es gelungen, den Effekt der Sabatier-Senderens-Methode an Olefinen, z. B. Phytol, Phyten, Cholesterin und anderen bei gewöhnlicher Temperatur zu erzielen. Da die Reduktionsmethode schon mitgeteilt worden ist[2]), haben wir hier nur ihre Anwendung zu beschreiben. Sie verdient wegen ihres glatteren Verlaufes den Vorzug gegenüber der elektrolytischen Reduktion.

Bei unseren ersten Versuchen mit der Platinmethode haben wir Wasserstoff in die ätherische Lösung der ungesättigten Verbindung eingeleitet. Wir versetzten die Mischung von 40 g Phytol und 200 g absolutem Äther mit 12 g Platinschwarz und unterhielten einen langsamen Wasserstoffstrom 3 Wochen lang, bis eine reichliche Probe der Substanz keine Spur Brom mehr entfärbte. Bei kleineren Portionen des Alkohols war die Reduktion je nach der Qualität des Platins in 6—9 Tagen beendigt. Später haben wir die Hydrierung viel rascher und bequemer ausgeführt, indem wir die Substanz mit dem Lösungsmittel verdünnt oder unverdünnt in einen

---

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **39**, 607 (1907); Chem. Centralbl. **1907**, II, 1324. Die späteren Arbeiten von Fokin sind veröffentlicht worden in der Zeitschr. f. angew. Chem. **22**, 1496 (1909) und Zeitschr. f. analyt. Chem. **48**, 337 (1909) und die fast gleichzeitigen Untersuchungen von C. Paal und seinen Schülern über die Reduktion mit kolloidalen Platinmetallen in den Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 1406 (1905); **40**, 2209 (1907); **41**, 2273 und 2282 (1908); **42**, 1541, 1553, 2239, 3930 (1909); **43**, 243 (1910).

[2]) R. Willstätter und E. W. Mayer, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1475 und 2199 (1908); R. Willstätter und E. Waser, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1176 (1910).

sog. Einschlußkolben füllten, dessen langer, umgebogener Hals durch ein T-Stück mit dem Wasserstoffgasometer kommunizierte. Durch das T-Rohr wurde das Gefäß vor Beginn der Reduktion luftfrei gepumpt. Den Wasserstoff ließen wir unter Druck einwirken und den Kolben schüttelten wir mit Hilfe eines Exzenters.

Die ätherische Lösung des Reduktionsproduktes hat oft etwas Platin als Organosol aufgenommen; durch wiederholtes Abdampfen der Lösung oder durch Schütteln mit Natriumsulfat läßt es sich ausflocken.

Das Rohprodukt wies die Zusammensetzung des Dihydrophytols auf.

0,2150 g gaben 0,6350 CO_2 und 0,2742 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{42}O$	Gef.
C	80,45	80,55
H	14,19	14,26

Aber es war weniger rein, als die Analyse vermuten ließ. Denn auch bei dieser Art der Hydrierung war neben dem Phytanol etwas von dem gesättigten Kohlenwasserstoff entstanden. In einigen ähnlichen Fällen haben wir geprüft, ob die Paraffine durch weitere Reduktion der gesättigten Alkohole gebildet werden oder direkt aus den Olefinalkoholen. Tetrahydrogeraniol[1]) z. B., bei dessen Bildung sehr reichlich Dimethyloctan auftritt, liefert keine Spur dieses Kohlenwasserstoffes beim Behandeln mit Wasserstoff und Platin; ebenso erweist sich der normale Octadecylalkohol als beständig.

Durch wiederholte gründliche Fraktionierung[2]) im Vakuum und durch Ausfällen aus den Vorläufen mit Holzgeist wurde das Phytan abgetrennt.

Das *Dihydrophytol* destillierte in reinem Zustand konstant bei 201,5—202° (Quecksilber im Dampf) unter 9,5 mm Druck als farbloses und geruchloses, phytolähn-

[1]) R. Willstätter und E. W. Mayer, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1478 (1908).

[2]) Ausführlicheres enthält die Diss. von E. W. Mayer: Zur Kenntnis des Phytols, Zürich 1908.

liches Öl, das auch beim Abkühlen nicht krystallisiert und in flüssiger Luft zu einer spröden, glasigen Gallerte erstarrt.

I. 0,2141 g (1 mal fraktioniert) gaben 0,6307 CO_2 u. 0,2681 H_2O.
II. 0,1880 g (2 mal „) „ 0,5538 CO_2 u. 0,2376 H_2O.
III. 0,1891 g (3 mal „) „ 0,5572 CO_2 u. 0,2388 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{42}O$	Gef. I	II	III
C	80,45	80,43	80,34	80,36
H	14,19	14,01	14,14	14,13

$D_4^0 = 0{,}8487$, $d_4^{20} = 0{,}8398$; $n_D^{20} = 1{,}45213$, Mol.-Refr. ber. 95,68, gef. 95,86.

Auch aus β-Phytol haben wir mit der gleichen Methode das Phytanol dargestellt und es mit Hilfe seiner Phthalestersäure identifiziert.

Das Dihydrophytol ist mit allen üblichen organischen Lösungsmitteln mischbar. Gegen Brom ist es vollkommen gesättigt, von Kaliumpermanganat wird es in Eisessiglösung[1]) weit langsamer als Phytol, jedoch merklich, angegriffen, sogar rascher als Phyten. Beim Erhitzen mit Natronkalk und bei der Einwirkung von Chromtrioxyd in Eisessig wird der Alkohol zur Phytansäure oxydiert.

Die Verbindungen des Phytanols neigen ebensowenig zur Krystallisation wie die Phytolderivate.

Das Dihydrophytol ist isomer mit dem normalen Arachylalkohol, den A. Haller und G. Blanc[2]) nach der Methode von L. Bouveault und G. Blanc aus Arachinsäureester dargestellt und als wachsartige Masse vom Schmelzp. 71° beschrieben haben. Wir haben den Arachylalkohol für den Vergleich mit dem Phytanol aus dem Ester der Arachinsäure[3]) bereitet, er destillierte um mehr als 40° höher als unser Alkohol, nämlich zwischen 243 und 250° unter 8,5 mm Druck und schmolz unscharf bei 63—64°, bei 61—62° erweichend.

---

[1]) Diese Annalen **354**, 248 (1907).

[2]) Compt. rend. **144**, 597 (1907).

[3]) Die Arachinsäure (Schmelzp. 75°) war z. T. von E. Merck bezogen und noch umkrystallisiert, z. T. aus Erucasäure durch die Kalischmelze gewonnen worden.

Gleichfalls als ein Isomeres des Arachylalkohols hat A. Haller den Hauptbestandteil eines Palmenwachses von Madagascar (aus Raphia Ruffia) angesprochen. Er kennzeichnet ihn mit dem ungefähren Siedep. 280—300° (10 mm Druck) und dem Schmelzp. 80°. Da indessen dieser Siedepunkt soviel höher liegt als der des normalen Paraffinalkohols, so erfordert die Erklärung des Raphiawachses noch weitere Untersuchungen.

Andere krystallisierende Alkohole, denen die Formel $C_{20}H_{42}O$ zukommen soll, hat A. Etard[1]) aus den Blättern mehrerer Pflanzen isoliert, und nach ihrer Herkunft Avenol, Hordeol, Triticol genannt. Endlich hat W. Heubner[2]) einen Alkohol von der nämlichen Zusammensetzung, bei 63—64° schmelzend, im Spinat aufgefunden.

Natriumsalz, $C_{20}H_{41}ONa$. Die absolut-ätherische Lösung von Dihydrophytol reagiert in der Kälte nur träge, beim Erwärmen lebhaft mit Natrium, wobei sie klar bleibt und stark alkalische Reaktion annimmt. Das Natriumsalz ist ein dickes Öl von ähnlichen Eigenschaften wie Phytolnatrium, nämlich leicht löslich in Äther und sogar in Petroläther. Zur Analyse wurde die mit dem Metall gesättigte Lösung von gewogenem Dihydrophytol mit Säure zersetzt und das Natrium als Sulfat bestimmt.

2,0109 g gaben 0,4892 Na_2SO_4.

	Ber. für $C_{20}H_{41}ONa$	Gef.
Na	7,73	7,9

Phenylurethan, $C_{20}H_{41}O.CO(NHC_6H_5)$. Der Alkohol wurde mit dem halben Gewicht Phenylcyanat vermischt und nach einigem Stehen in der Kälte 2 Stunden lang auf 130° erhitzt. Dann fügten wir etwas Wasser hinzu und trennten das Urethan von entstandenem Diphenyl-

[1]) La Biochimie et les Chlorophylles, Paris, Masson et Cie. 1906. — Für Medicagol, dem Etard früher auch die Formel $C_{20}H_{42}O$ zugeschrieben hatte (Compt. rend. **114**, 364 [1892]), wird in diesem Buche die Zusammensetzung $C_{16}H_{32}O$ angenommen.

[2]) Nach einer brieflichen Mitteilung.

harnstoff durch Extraktion mit wenig Hexan und nach dem Abdampfen durch wiederholtes Aufnehmen mit diesem. Das Urethan bildete ein in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht lösliches, dickes Öl, das auch bei tiefer Temperatur nicht krystallisierte.

0,2943 g gaben 9,5 ccm Stickgas bei 19° und 724 mm Druck.

	Ber. für $C_{27}H_{47}O_2N$	Gef.
N	3,35	3,51

Phthalestersäure. Phytanol verbindet sich mit Phthalsäureanhydrid beim Kochen in benzolischer Lösung auf dem Wasserbad. Die Estersäure läßt sich mit Hilfe ihres Natriumsalzes reinigen und aus Äther in wäßrige Lösung bringen; das Salz wird durch Kochsalz gefällt und wieder in Äther übergeführt. Die freie Säure ist ein in den organischen Solvenzien leicht löslicher Sirup.

0,3923 g erforderten 8,84 ccm $^n/_{10}$-$Ba(OH)_2$, ber. für $C_{28}H_{46}O_4$ 8,90 ccm.

Das *Silbersalz* der Dihydrophytolphthalestersäure, dargestellt wie das Phytolderivat, ist leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und warmem Ligroin, recht leicht in heißem Äthyl- und Methylalkohol; hieraus krystallisiert es in weißen, warzigen Konglomeraten vom Schmelzp. 106—106,5°.

0,1695 g gaben 0,0329 Ag.

	Ber. für $C_{28}H_{45}O_4Ag$	Gef.
Ag	19,51	19,41

Brenztraubensäureester, $C_{20}H_{41}CO_2COCH_3$. L. Bouveault[1]) empfiehlt zur Charakterisierung von Alkoholen die Semicarbazone ihrer Brenztraubensäureester, welche man nach L. Simon[2]) durch Erhitzen der Komponenten auf 110—120° erhält. Wir gewannen so mit frisch im Vakuum destillierter Brenztraubensäure den Phytanolester und reinigten ihn nach vollständigem Wegwaschen der Brenztraubensäure mit Wasser durch mehrmals

[1]) Compt. rend. **138**, 984 (1904).

[2]) Bull. soc. chim. [3] **13**, 477 (1895).

wiederholte Fraktionierung im Vakuum. Das Öl destillierte unter 10 mm Druck bei 219—220°. Viel leichter als nach der Literaturvorschrift erhält man den Brenztraubensäureester in reinem Zustand durch sehr **lang** dauerndes Schütteln des Alkohols mit der fünffachen Menge Brenztraubensäure in der Kälte.

0,1807 g gaben 0,4986 CO_2 und 0,1991 H_2O.

	Ber. für $C_{23}H_{44}O_3$	Gef.
C	74,93	75,25
H	12,03	12,32

Das *Semicarbazon* des Esters krystallisiert aus warmem Holzgeist in Nadeln von wachsartiger Konsistenz, die bei 88—91° schmelzen. Es ist schwer löslich in kaltem Methylalkohol und in Petroläther.

0,1392 g gaben 12,1 ccm Stickgas bei 17° und 728,5 mm Druck.

	Ber. für $C_{23}H_{47}O_3N_3$	Gef.
N	9,87	9,61

Den *Cetylester der Brenztraubensäure* stellten wir zum Vergleich ebenfalls in der Kälte dar. Er schmilzt in rohem Zustand bei 26,5—27,5° und gibt ein schönes *Semicarbazon*, das aus Essigester umkrystallisiert bei 140—141° schmilzt. Es bildet tafelige Prismen und ist in Alkohol und Essigester schwer in der Kälte, leichter in der Wärme löslich.

0,1371 g gaben 14,9 ccm Stickgas bei 17° u. 725,5 mm Druck

	Ber. für $C_{19}H_{39}O_3N_3$	Gef.
N	11,76	11,96

Esterifizierung von Phytol und Dihydrophytol.

Zur Kennzeichnung des Phytols als primärer Alkohol wurde in der ersten Arbeit[1]) die Geschwindigkeit der Esterbildung bestimmt gemäß der Methode der älteren Untersuchungen von N. Menschutkin.[2]) Wenn der Wert dieser Methode auch zweifelhaft geworden ist und die Folgerungen hinsichtlich der wahren Geschwindig-

[1]) Diese Annalen **354**, 249 (1907).

[2]) Diese Annalen **195**, 334 (1879) und **197**, 193 (1879).

keit der Reaktion strittig sind,[1]) so bleiben doch die Zahlen für Anfangsgeschwindigkeit und Grenze der Esterbildung nach der alten Arbeitsweise von Menschutkin sehr nützlich für die Beschreibung und den Vergleich unserer Alkohole miteinander und mit anderen höheren aliphatischen Alkoholen.

Die Mischungen der Alkohole mit Eisessig stellten wir her, indem wir auf den Boden des kleinen Einschlußrohres zuerst aus einer Kapillarpipette Eisessig und danach die berechnete Menge Alkohol fließen ließen; man erzielt so genaue Mischungsfaktoren, da man die größere Menge des Alkohols schärfer abmessen kann als die Säure. Schwieriger ist das Arbeiten mit den festen Alkoholen; hier wurde zuerst der Alkohol abgewogen und dann die berechnete Menge Säure hinzugefügt; die Abweichungen der angewandten Faktoren von den berechneten werden so etwas größer. Feste Reaktionsprodukte haben wir aus dem Röhrchen mit Hilfe eines indifferenten Lösungsmittels herausgespült. Für den Vergleich der hohen Alkohole mit den von Menschutkin untersuchten niedrigen gilt die Einschränkung, die Menschutkin schon beim Octyl- und Cetylalkohol gemacht hat. Menschutkin sowie Berthelot haben in diesen Fällen die Inhomogenität der Systeme erwähnt. Es ist möglich, daß der hohe Wert der Esterifizierungsgrenze bei den hohen Alkoholen wenigstens zum Teil durch die Inhomogenität bedingt wird, die ihrerseits eine Folge der von Molekulargewicht und Konstitution abhängigen Schwerlöslichkeit ist.

a) *Phytol und andere ungesättigte Alkohole.*

β-Phytol stimmt mit α- überein in der Anfangsgeschwindigkeit und unterscheidet sich charakteristisch durch den Endwert bei 155°. Beim rohen Phytol ist

[1]) Siehe A. Michael und K. Wolgast, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 3157 (1909); A. Michael, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 464 (1910); B. N. Menschutkin, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 4020 (1909).

bei dieser Temperatur die Endausbeute an Ester nicht größer als der Betrag nach einer Stunde, beim destillierten Phytol aber sinkt die Ausbeute sogar auf 7 Proz. infolge einer sekundären Zersetzung von entstandenem Ester (Bildung von Phytadien). Die Versuche 3 und 4 sind gleichzeitig ausgeführt worden. Einen ganz analogen Fall für das Zurückgehen des gebildeten Esters bis auf wenige Prozente beobachten wir bei zwei anderen primären Alkoholen, Geraniol und Nerol.[1]) Das Verhalten des Phytols gegen Phthalsäureanhydrid erklärt diese Anomalie.

Nr.	Alkohol	Faktor		Temp.	Zeit	Ester Proz. d. angew. Säure
		ber.	angew.			
1	β-Phytol . . .	0,1685	0,1692	156°	1 Stunde	34,5
2	„ . . .	0,1685	0,1672	155	144 Stunden	6,9
3	„ . . .	0,1685	0,1688	155	144 „	6,8
4	α- „ . . .	0,1685	0,1694	155	144 „	29,5
5	Geraniol . . .	0,2803	0,2796	155	144 „	3,8
6	Nerol	0,2803	0,2842	155	144 „	3,3

Die Anfangsgeschwindigkeiten sind bei den Olefinalkoholen niedriger als bei den gesättigten. Wenngleich diese Unterschiede bei den höher molekularen, sogar bei dem doppelt ungesättigten Geraniol und Nerol, viel kleiner sind als bei dem von Menschutkin untersuchten Allylalkohol (Anfangsgeschwindigkeit 36,1; Esterifizierungsgrenze 59,4), so bleiben sie doch deutlich. Auch bei einem sekundären Olefinalkohol, dem Cholesterin, und seinem Dihydroderivat[2]) fanden wir eine analoge Differenz. Die Esterifizierungsgrenzen nehmen bei den ungesättigten Alkoholen mit steigendem Molekular-

[1]) Wir verdanken reine Präparate von Geraniol und Nerol der Freundlichkeit der Firma Heine & Co. in Leipzig. Die beiden Alkohole waren durch ihre Urethane gereinigt und fraktioniert.

[2]) R. Willstätter und E. W. Mayer, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2199 (1908).

gewichte zu, aber sie sind gleichfalls etwas tiefer als die entsprechenden Werte der Paraffinalkohole.

Nr.	Alkohol	Faktor		Temp.	Zeit	Ester Proz. d. angew. Säure
		ber.	angew.			
7	Oleinalkohol . . .	0,1829	0,1806	155°	1 Stunde	42,2
8	„ . . .	0,1829	0,1815	155	1 „	42,3
9	„ . . .	0,1829	0,1829	155	144 Stunden	70,7
10	Erucylalkohol . .	0,1540	0,1538	155	1 Stunde	41,6
11	„ . .	0,1540	0,1569	155	144 Stunden	73,6
12	Geraniol	0,2803	0,2805	155	1 Stunde	43,5
13	Nerol	0,2803	0,2753	155	1 „	42,9
14	Cholesterin . . .	0,1339	0,1351	154	1 „	27,8
15	„ . . .	0,1339	0,1356	154	1 „	28,5
16	Dihydrocholesterin	0,1334	0,1311	154	1 „	30,0
17	„ .	0,1334	0,1323	156	1 „	30,3

Für diese Versuche haben wir den noch unbekannten

Erucylalkohol, $C_{22}H_{44}O$,

nach der schönen Methode von L. Bouveault und G. Blanc dargestellt. Die siedend heiße Mischung von 15 g Erucasäureäthylester (Siedepunkt zwischen 226 und 233° bei 8,5 mm Druck) mit 30 g Amylalkohol ließen wir zu 15 g Natrium fließen. Die stürmische Reaktion wurde durch Erhitzen unterstützt und das Metall durch heftiges Schütteln in kleine Kugeln zerteilt. Sobald Krusten von Natriumamylat sich ansetzten, fügten wir langsam in kleinen Portionen innerhalb 2—2$^1/_2$ Stunden noch 120 g Amylalkohol hinzu. Dann bliesen wir den Amylalkohol mit Wasserdampf ab und isolierten den Erucylalkohol durch häufiges Anschütteln der Erucaseife mit Äther und Dekantieren in einer Ausbeute von 3—4 g.

Den Erucylalkohol kann man durch Abkühlen der heiß gesättigten Lösung in Holzgeist auf — 30° umkrystallisieren. Die dreimal umkrystallisierte Substanz destillierte unter 10 mm Druck scharf bei 240,5—241,5° und

erstarrte zu spitz rhomboedrischen Krystallen vom Schmelzpunkt 34,5—35,5°.

0,1934 g gaben 0,5764 CO_2 und 0,2348 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{44}O$	Gef.
C	81,40	81,28
H	13,67	13,58

Erucylalkohol ist eine paraffinähnliche Substanz, die sich in der Kälte leicht löst in Petroläther, Benzol und Eisessig, mäßig in den Alkoholen. Er entfärbt Permanganat momentan in Eisessiglösung, wie auch Erucasäure, während diese in Sodalösung nur träge die von Baeyersche Reaktion zeigt. Der ungesättigte Alkohol addiert bei 0° in Chloroform glatt 1 Mol. Brom; sein *Dibromid* bildet, aus Holzgeist und aus Essigester umkrystallisiert, nierenartige Drusen oder seidenglänzende Prismen vom Schmelzp. 45—45,5°. Es ist leicht löslich in Essigester und Benzol, mäßig in Petroläther, schwer in kaltem Methylalkohol.

0,1836 g gaben 0,1415 AgBr.

	Ber. für $C_{22}H_{44}OBr_2$	Gef.
Br	33,02	34,80

Der Erucylalkohol wird bei Gegenwart von Platin durch Wasserstoff leicht in den gesättigten Alkohol verwandelt. Der gegen Brom oder Permanganat beständige *Dokosylalkohol* krystallisiert aus Chloroform in glänzenden Schuppen, die bei 71—71,5° schmelzen. Er ist schwer löslich in kaltem Äther, leicht in warmem, in Chloroform und Petroläther mäßig in der Kälte, leicht in der Wärme, in kaltem Holzgeist und Alkohol leicht löslich.

0,1927 g gaben 0,5731 CO_2 und 0,2460 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{46}O$	Gef.
C	80,90	81,11
H	14,20	14,28

Das *Phenylurethan des Dokosylalkohols* bildet beim Umkrystallisieren aus Essigester lange seidenglänzende Prismen, an den Enden schräg abgeschnitten. Schmelzpunkt 86—86,5°.

0,1915 g gaben 6,0 ccm Stickgas bei 17° und 724 mm Druck.

	Ber. für $C_{29}H_{51}O_2N$	Gef.
N	3,15	3,44

b) *Dihydrophytol und andere Paraffinalkohole.*

Die Anfangsgeschwindigkeit, die sonst ziemlich unabhängig vom Molekulargewicht = 47 bis 48 gefunden wird, erscheint bei dem Dihydrophytol etwas zu niedrig. Für die Grenze der Esterbildung gibt das Dihydrophytol einen entschieden tieferen Wert als das normale Isomere. Auch das Beispiel des Tetrahydrogeraniols spricht dafür, daß die Verzweigung der Kohlenstoffkette die Esterifizierungsgrenze herabsetzt. Hingegen beobachten wir bei Dihydrophytol und Arachylalkohol hinsichtlich der „relativen Anfangsgeschwindigkeit" (Dihydrophytol 62,8 und Arachylalkohol 62,6) nicht den Einfluß der Verzweigung, den Menschutkin beim Butyl- und Isobutylalkohol verzeichnet hat. Mit wachsendem Molekulargewicht finden wir in Übereinstimmung mit den älteren Beobachtungen die Grenze der Esterbildung ansteigend.

Nr.	Alkohol	Faktor		Temp.	Zeit	Ester Proz. d. angew. Säure
		ber.	angew.			
18	Dihydrophytol . .	0,1675	0,1673	155°	1 Stunde	45,8
19	„ . .	0,1675	0,1701	156	144 Stunden	73,0
20	„ . .	0,1675	0,1681	155	144 „	73,2
21	Arachylalkohol . .	0,1675	0,1664	155	1 Stunde	47,7
22	„ . .	0,1675	0,1679	155	144 Stunden	76,2
23	Tetrahydrogeraniol	0,2751	0,2732	155	1 Stunde	48,0
24	„	0,2751	0,2762	155	144 Stunden	68,5

Phytansäure, $C_{20}H_{40}O_2$.

Dihydrophytol liefert nach der Methode von J. Dumas und J. S. Stass[1]) die entsprechende Carbonsäure in einer Ausbeute von über 50 Proz. der Theorie. Beim Erhitzen der Mischung des Alkohols mit ausgeglühtem Natronkalk in einem einseitig geschlossenen Rohr begann die Ent-

[1]) Diese Annalen **35**, 129 (1840).

wickelung von Wasserstoff bei 260°; die Temperatur wurde auf 280° gesteigert, solange als Wasserstoff entwich. Der saure Anteil des Reaktionsproduktes war reine Phytansäure (Analyse I).

Noch besser war die Ausbeute bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig unter Zusatz von Kaliumbisulfat nach dem Verfahren, das uns für den Abbau des Phytols gedient hat (Präparat für Bestimmung II).

Phytansäure ist ein schwer bewegliches farbloses Öl vom Siedep. 221° unter 7,5 mm Druck, das ist vom gleichen Siedepunkt mit Stearinsäure.

$d_4^0 = 0,8879$, $d_4^{20} = 0,8761$.

I. 0,1637 g gaben 0,4605 CO_2 und 0,1909 H_2O.
II. 0,1738 g „ 0,4922 CO_2 „ 0,2031 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{40}O_2$	Gef. I	Gef. II
C	76,85	76,72	77,24
H	12,94	13,04	13,07

Die Säure wurde in alkoholischer Lösung unter Anwendung von Phenolphthalein titriert.

0,2131 g erforderten 6,87 ccm $^n/_{10}$-$Ba(OH)_2$, ber. für $C_{20}H_{40}O_2$ 6,87 ccm.

Phytansäure ist mit den gewöhnlichen Solvenzien mischbar; sie wird aus ätherischer Lösung durch Ammoniakgas nicht gefällt. Sie addiert nicht Brom und ist in Eisessiglösung gegen Permanganat momentan beständig, entfärbt aber allmählich das Reagens, und zwar schneller als Dihydrophytol.

Silbersalz, $C_{20}H_{39}O_2Ag$. In alkoholischer Lösung gab phytansaures Natrium mit Silbernitrat eine Fällung, die aus Benzol mit Holzgeist umgeschieden wurde. Das Salz ist in Alkohol und Äther schwer, in kaltem Holzgeist sehr schwer, in Benzol beträchtlich löslich. Es bräunt sich allmählich beim Erhitzen, stark bei 165° unter Zusammenschrumpfen und schmilzt bei 177—177,5°.

0,1677 g gaben 0,0435 Ag.

	Ber. für $C_{20}H_{39}O_2Ag$	Gef.
Ag	25,75	25,94

Phytansäureamid, $C_{19}H_{39}CONH_2$. Beim Eintragen des mit Phosphortrichlorid bereiteten Säurechlorides in abgekühltes konz. Ammoniak schied sich das Amid als wachsartige Masse aus. Nach wiederholtem Umkrystallisieren, wofür die Lösung in Petroläther und in Methylalkohol eingeengt und stark abgekühlt werden mußte, schmolz die Substanz bei 53—53,5°. Sie ist in den angeführten Solvenzien und in Äther sowie Aceton leicht löslich und zeigt Löslichkeitsunterschiede erst bei tiefen Temperaturen. Läßt man einen Tropfen petrolätherischer Lösung auf dem Objektträger verdunsten, so beobachtet man schöne Prismen eingebettet in eine paraffinartige Grundmasse.

0,2659 g gaben 11,1 ccm Stickgas bei 17° und 732 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{41}ON$	Gef.
N	4,50	4,64

Δ^{2}-Phytensäure, $C_{20}H_{38}O_2$.

Bei der Oxydation von Phytol mit Chromsäure zum Keton $C_{15}H_{30}O$ tritt unter allen Umständen als Nebenprodukt Säure auf, und zwar zumeist ein Gemisch von Phytensäure mit gesättigten Säuren von geringerer Kohlenstoffatomzahl. Unter den günstigsten Bedingungen für die Darstellung des Ketons, nämlich bei der Einwirkung von 5 At. Sauerstoff in Eisessig bei Gegenwart von Kaliumbisulfat, wird zwar die Ausbeute an Säure nur gering, aber in diesem Falle erweist sich der saure Anteil als reine Phytensäure. Wir verarbeiteten 50 g Phytol in acht Portionen von 6,25 g in Eisessig unter Zusatz des feingepulverten Kaliumbisulfates und führten die Oxydation mit der konz. wäßrigen Lösung von je 7,1 g Chromsäure aus. Die Temperatur stieg dabei auf 55°. Aus der ätherischen Lösung des rohen Ketons trennt man mit sehr verdünnter Natronlauge das saure Nebenprodukt ab. Mit Hilfe von Äther isoliert und nach dem Eindampfen von Spuren desselben durch Erwärmen mit eingetauchter Kapillare im Vakuum befreit, bildete die Säure ein bräunliches Öl in einer Ausbeute von 3,6 g.

Bei der Destillation im Vakuum von 11,5 mm ging die Phytensäure zwischen 210 und 220° über als ein noch schwach gelbliches dickes Öl; ihr spez. Gewicht ist beträchtlich höher als das der gesättigten Säure, nämlich $d_4^0 = 0{,}917$ und $d_4^{20} = 0{,}893$.

0,3005 g gaben 0,8491 CO_2 und 0,3408 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{38}O_2$	Gef.
C	77,34	77,06
H	12,34	12,69

0,3914 g erforderten 1,22 ccm n-KOH statt ber. 1,26 ccm.

Phytensäure ist mit den üblichen organischen Solvenzien mischbar. Sie reduziert in Eisessiglösung Permanganat momentan und addiert in verdünnter Tetrachlorkohlenstofflösung langsam die molekulare Menge von Brom.

0,3785 g entfärbten in mehr als einem Tage ohne Entwickelung von Bromwassertoff 0,1924 g Brom, das ist 98,7 Proz. der Theorie und weitere 0,0107 g unter starker Bromwasserstoffabspaltung.

Jodzahl nach v. Hübl.

0,1536 g erforderten entsprechend 9,7 ccm $^n/_{10}$-Thiosulfat 0,1232 g Jod, das ist 0,98 Mol. Jodzahl gef. 80,2, ber. 81,8.

Die Phytensäure enthält die Äthylenbindung am gleichen Ort wie Phytol. Sie erweist sich als $\Delta^{\beta,\gamma}$-Säure durch ihre Lactonisierung nach der Methode von R. Fittig.[1]) Wir erhitzten die ungesättigte Säure mit dem Gemisch gleicher Volumina konz. Schwefelsäure und Wasser unter Durchschütteln zum Sieden und fanden hiernach das Öl völlig alkaliunlöslich und gesättigt. Es destillierte unter 10 mm Druck bei ungefähr 170°.

0,1069 g gaben 0,3046 CO_2 und 0,1206 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{38}O_2$	Gef.
C	77,34	77,71
H	12,34	12,62

Das so gebildete γ-Lacton ist bereits beobachtet worden von R. Willstätter und F. Hocheder.[2]) Unter

---

[1]) Diese Annalen **283**, 51 (1894).

[2]) Diese Annalen **354**, 254 (1907).

etwas anderen Bedingungen der Oxydation mit Chromsäure war eine komplexe Chromverbindung erhalten worden, die beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge das Chrom abgab und das indifferente Isomere der Phytensäure als ein dickes Öl lieferte.

Silbersalz, $C_{20}H_{37}O_2Ag$. Phytensaures Kalium gibt in alkoholischer Lösung mit Silbernitrat eine flockige weiße Fällung, die in Alkohol und Äther nicht löslich ist und von Benzol gelatiniert wird.

0,2003 g gaben 0,4207 CO_2 und 0,1667 H_2O.
0,0849 g „ 0,0219 Ag.

	Ber. für $C_{20}H_{37}O_2Ag$	Gef.
C	57,54	57,28
H	8,94	9,31
Ag	25,86	25,80

Phytan, $C_{20}H_{42}$.

Der gesättigte Kohlenwasserstoff entsteht rasch und glatt durch die Reduktion von Phyten mit Platin und Wasserstoff (Analyse I). Ferner begleitet er das Dihydrophytol sowohl bei der elektrolytischen Reduktion von Phytol, wie bei der Hydrierung mittelst der Platinmethode. Wir trennten das Phytan durch gründliches Fraktionieren unter vermindertem Druck von dem höher siedenden Alkohol und reinigten es durch Verdünnen der Vorläufe mit der doppelten Menge Methylalkohol. Der in Holzgeist schwer lösliche Teil gab bei weiterer zweimaliger Destillation reines Phytan vom Siedep. 169,5° unter 9,5 mm Druck (Analyse II).

I. 0,1874 g gaben 0,5821 CO_2 und 0,2517 H_2O.
II. 0,2080 g „ 0,6451 CO_2 „ 0,2770 H_2O.

	Ber. für	Gef.	
	$C_{20}H_{42}$	I	II
C	85,01	84,71	84,59
H	14,99	15,02	14,90

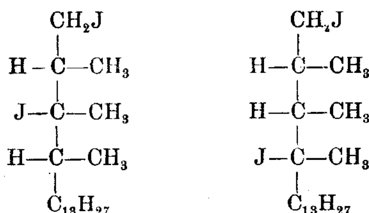
Phytan ist eine farblose, leicht bewegliche, in flüssiger Luft krystallinisch erstarrende Flüssigkeit von $d_4^0 = 0,803$. Es ist anders als die Alkohole mit 20 Kohlenstoffatomen in Holzgeist und Eisessig kalt schwer löslich, leichter

in der Wärme. Mit Petroläther und vielen anderen Lösungsmitteln ist Phytan mischbar. Es ist in Chloroform völlig beständig gegen Brom und wirkt in Eisessig nur äußerst langsam auf Kaliumpermangat ein.

Phyten, $C_{20}H_{40}$.

Ein Phyten entstand[1]) bei der Behandlung von Phytol mit Jodwasserstoff und dann mit Zinkstaub als Hauptprodukt. Es ist mit dem Siedep. 167—168° (7,5 mm Druck) und $d_4^0 = 0{,}817$ beschrieben worden.

Bei dieser eigentümlichen Umwandlung des Olefinalkoholes in das Olefin wird in der ersten Phase das alkoholische Hydroxyl durch den Jodwasserstoff esterifiziert und ein zweites Molekül Jodwasserstoff an die Doppelbindung addiert. Trotzdem die zwei eingetretenen Jodatome nicht benachbart sind, gibt das gebildete Dijodphytan, das einer der beiden Strukturformeln



entspricht, bei der Reduktion den ungesättigten Kohlenwasserstoff. Wir bestimmten bei eintägigem Schütteln von Phytol mit konzentriert-wäßriger Jodwasserstoffsäure den angewandten und den übriggebliebenen Jodwasserstoff und fanden, daß 5 g Phytol 4,0 statt ber. (für 2 Mol. JH) 4,4 g und 6 g Phytol 5,2 g = ber. 5,2 g Jodwasserstoff verbraucht hatten.

Das Dijodid, ein schweres Öl, das eine kleine Menge von Krystallen (Schmelzp. 108—109°) enthielt, reduzierten wir mit Zinkstaub und Eisessig, oder mit Zinkstaub und Jodwasserstoff und erhielten so unreines Phyten. Durch Umscheiden aus Holzgeist und Behandlung mit Per-

---

[1]) Diese Annalen **354**, 255 (1907).

manganat und Eisessig, wobei es von einer stärker ungesättigten Beimischung befreit wurde, erhielten wir das Phyten in reinem Zustand.

Der Kohlenwasserstoff reduziert Permanganat in Eisessig nur sehr träge, aber er addiert beim Schütteln mit wäßriger Jodwasserstoffsäure ein Molekül davon und verbindet sich auch in Chloroformlösung mit genau 1 Mol. Brom: diese Addition beginnt langsam und wird erst rasch, wenn ein größerer Teil des erforderlichen Broms auf einmal zugesetzt wird.

0,4430 g erforderten 2,60 Brom statt ber. $C_{20}H_{40}$ 2,55 g.

Den Siedepunkt des Phytens beobachteten wir unter 10,5 mm Druck bei ungefähr 177—178°.

Phytadien $C_{20}H_{38}$.

Bei eintägigem Kochen von 3 g Phytol mit 3 g Phthalsäureanhydrid und 13 g trocknem Benzol im Baboschen Trichter begann die anfangs klare Lösung bald Phthalsäure auszuscheiden, und die Abscheidung entsprach schließlich fast der molekularen Menge. Um ihn von beigemischtem Anhydrid zu befreien, ließen wir den Abdampfrückstand der benzolischen Lösung von zwei Versuchen mit methylalkoholischem Kali stehen und isolierten dann das Phytadien aufs neue mit Hilfe von Äther. In größerem Maßstabe haben wir den Kohlenwasserstoff aus β-Phytol dargestellt. Er destillierte unter 13 mm Druck bei etwa 186—187° als farbloses, ziemlich leicht bewegliches Öl.

0,1100 g gaben 0,3463 CO_2 und 0,1366 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{38}$	Gef.
C	86,24	85,86
H	13,76	13,89

$d_4^0 = 0,826$. Phytadien ist im Gegensatz zum Phytan und Phyten mit Holzgeist und Eisessig mischbar, ebenso mit Petroläther. Es entfärbt Permanganat in Eisessig und addiert Brom; ein Molekül wird schnell aufgenommen, ein zweites äußerst langsam unter Entwickelung

von Bromwasserstoff und ohne daß ein Ende im Verbrauch von Brom bestimmt werden kann.

0,2503 g entfärbten momentan 0,1418 g Brom; ber. für $C_{20}H_{38}$ 1 Mol = 0,1440 g Br.

Die Jodzahl deutet hingegen darauf hin, daß der Kohlenwasserstoff ein Diolefin ist.

0,2610 g erforderten entsprechend 33,6 ccm $^n/_{10}$-Thiosulfat 0,4267 g Jod d. i. 1,8 Mol.

Ozonide des α-Phytols.

Für die Behandlung des Phytols mit Ozon sind uns die Methoden maßgebend gewesen, die C. Harries[1]) in seiner ersten Abhandlung „Über die Einwirkung des Ozons auf organische Verbindungen" gelehrt hat. Wir haben 500 g α-Phytol mit Ozon oxydiert. Unsere Arbeitsweise und die erhaltenen Ozonide beschreiben wir im Folgenden, die Spaltung derselben bildet den Inhalt eines späteren Abschnittes (siehe Keton $C_{15}H_{30}O$).

Zur Erzeugung des Ozons dient uns ein Ozonapparat von Siemens & Halske, der aus fünf hintereinander geschalteten Berthelotröhren besteht; für seinen Betrieb steht uns der auf 10000 Volt transformierte städtische Wechselstrom von 220 Volt zur Verfügung. Mit dem neuen Apparat haben wir (1908) bei verschiedenen Durchströmungsgeschwindigkeiten nachstehende Ausbeuten an Ozon erhalten, die nach A. Ladenburg und R. Quasig[2]) bestimmt worden sind.[3])

---

[1]) Diese Annalen **343**, 311 (1905).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1184 (1901).

[3]) Der ozonisierte Sauerstoff entwickelte beim Durchströmen der Absorptionsgefäße mit Jodkaliumlösung stets die in der Literatur (Gmelin-Kraut-Friedheim Bd. I, 47) oft besprochenen weißen Nebel. A. Engler und W. Wild (Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 1929 [1896], siehe auch Garzarolli-Thurnlackh, Monatsh. f. Chem. **22**, 955 [1901]) haben angegeben, daß die Nebel aus Jodpentoxyd bestehen und diese Ansicht ist auch in Lehrbücher übergegangen. Wir stoßen indessen auf ernstliche Widersprüche gegen diese Auffassung. Die Nebel, die am stärksten bei Anwendung von $^n/_2$-Jodkaliumlösung auftraten, konnten wir durch eine Zehnkugel-

22 Liter pro Stunde;			$0,12$ g O_3 aus 1 Liter;	8,4 proz. Ozon.
11—12 „	„	„	$0,13—0,14$ g O_3 aus 1 Liter;	9,8 proz. Ozon
5 „	„	„	$0,16$ g O_3 aus 1 Liter;	11,1 proz. Ozon.

Unser Apparat ist leider nicht wie der des Herrn Harries[1]) mit den Jahren besser geworden, sondern er hat uns später kein so hochprozentiges Ozon mehr geliefert. Wir haben ihn meistens mit einer Durchströmung von 12 Liter pro Stunde arbeiten lassen und später stets 0,08—0,1 g O_3 aus 1 Liter Sauerstoff, also 5,6—6,3 prozentiges Ozon bekommen.

Wir lösen je 5 g Phytol in 36 g getrocknetem Chloroform. Unter Kühlung leiten wir nur während einer Stunde gegen 12 Liter 6 prozentiges Ozon ein (berechnet sind 10 Liter); sobald die Chloroformlösung gegen Brom beständig ist, passiert Ozon die Flüssigkeit und die Behandlung wird abgebrochen. Das Chloroform wird im Bad von 20° unter vermindertem Druck aus einem Helmkolben[2]) bis zur Gewichtskonstanz[3]) abgedampft. Die Ausbeute an rohem Ozonid ist fast quantitativ; sie betrug z. B. aus 5,33 g Phytol 6,15 g statt berechneter 6,19 g und aus 90 g Phytol 98 g statt theoretischer 104,6 g.

Rohozonid. Das Produkt bildet einen dicken, nicht ganz klaren, schwach grünlichen Sirup von stechendem Geruch, dem sich etwas Estergeruch beimischt. Das Rohozonid und ebenso das konstant getrocknete Ozonid $C_{20}H_{40}O.O_3$ zeigt alle von Harries angegebenen Merkmale der Ozonide; es setzt nämlich aus neutraler Jodid-

---

röhre, sowie eine lange festbeschickte Röhre mit feuchter Glaswolle nur zum kleinen Teile zurückhalten. Sie traten auch auf, wenn die Jodkaliumlösung viel freies Ätzkali enthielt, sie passierten, ohne Jod auszuscheiden, allerdings auch ohne geschwächt zu werden, angesäuertes Jodkalium. Auch konzentrierte Schwefelsäure brachte sie nicht zum Verschwinden. Die Nebel waren ohne Reaktion auf Lackmus und Indigolösung und ohne Wirkung beim Einatmen.

[1]) Diese Annalen **374**, 311 (1910).

[2]) Diese Annalen **371**, 19 (1910).

[3]) Nämlich eine halbe Stunde lang in der zweiten Dezimale nicht abnehmend.

lösung Jod frei, bleicht Indigotinktur und gibt beim Schütteln mit Titansulfat kräftige Hydroperoxydreaktion. Es ist nicht explosiv, aber beim Betupfen mit Schwefelsäure zersetzt es sich stürmisch unter Verkohlung.

Das durch kurze Ozonisierung erhaltene Rohozonid (Analyse I) besaß ungefähr die normale Ozonidzusammensetzung ($C_{20}H_{40}O.O_3$), ein Produkt der Überozonisierung (Analyse II) näherte sich der Zusammensetzung des Oxozonides ($C_{20}H_{40}O.O_4$).

I. 0,2030 g gaben 0,5099 CO_2 und 0,2050 H_2O.
II. 0,2080 g „ 0,5054 CO_2 „ 0,1997 H_2O.

	Ber. für		Gef.	
	$C_{20}H_{40}O_4$	$C_{20}H_{40}O_5$	I	II
C	69,70	66,61	68,51	66,27
H	11,71	11,19	11,30	10,50

Das Ozonid ist leicht löslich in Petroläther, Ligroin, Benzol, Äther, Eisessig und Essigester; es kann daher nicht nach Harries aus Essigester mit Petroläther umgeschieden werden. Es war überraschend, daß sich das Rohozonid durch Holzgeist in zwei Bestandteile[1]) zerlegen ließ, nämlich in *unlösliches Oxyd* $C_{20}H_{40}O.O_2$ (Moloxyd) und *lösliches Oxozonid* $C_{20}H_{40}O.O_4$.

Das *unlösliche Moloxyd* bildete bei kurzem Ozonisieren etwa ein Drittel des Gemisches, dagegen sank es bei zu langem Behandeln mit Ozon (Präp. f. Analyse) auf ein Zehntel vom Rohprodukt und noch weniger. Die Fraktionierung von 98 g Rohozonid mit Methylalkohol lieferte 28 g Moloxyd und 62 g[2]) Oxozonid. Bei starkem Abkühlen der methylalkoholischen Ozonidlösung schied sich das Moloxyd in krystallinischem Zustande ab und die Lösung konnte dekantiert werden. Die Auflösung und Abscheidung bei tiefer Temperatur wiederholten wir mehrmals und verjagten dann den Holzgeist im Vakuum

[1]) Siehe die Dissertation von E. W. Mayer, Zürich 1908.

[2]) Durch einen Unfall war ein kleiner Teil des holzgeistlöslichen Ozonides verlorengegangen.

bis zur Gewichtskonstanz des Peroxydes. Das Moloxyd stellt bei gewöhnlicher Temperatur ein Öl dar.

Bei der Spaltung durch Verkochen mit Wasser hat das Moloxyd die nämlichen Produkte wie das Oxozonid ergeben und in gleicher Ausbeute.

Im Vakuum über Phosphorpentoxyd wurde das Moloxyd mit einer ganz geringfügigen Abnahme in einem Tage vollkommen gewichtskonstant. Für die Analyse haben vier verschiedene Darstellungen gedient, die Präparate I, II, III waren kurz, IV lang getrocknet.

I. 0,1251 g gaben 0,3345 CO_2 und 0,1347 H_2O.
II. 0,1890 g „ 0,5096 CO_2 „ 0,2047 H_2O.
III. 0,1264 g „ 0,3414 CO_2 „ 0,1407 H_2O.
IV. 0,3324 g „ 0,3679 CO_2 „ 0,1491 H_2O.

	Ber. für	Gef.			
	$C_{20}H_{40}O_3$	I	II	III	IV
C	73,10	72,92	73,54	73,66	73,72
H	12,28	12,04	12,12	12,45	12,25

Das *lösliche Ozonid* ist nach der Trennung mit Holzgeist für die Analyse durch Eindampfen der Lösung zur annähernden Gewichtskonstanz und kurzes Aufbewahren im Vakuumexsiccator vorbereitet worden. Die Analyse würde zwar gut für das Oxozonid stimmen, aber die unten angeführte Gewichtsabnahme bei der Konstanztrocknung verrät, daß das Produkt ein Molekül Holzgeist gebunden hat.

I.[1]) 0,2013 g gaben 0,4159 CO_2 und 0,1971 H_2O.
II. 0,1742 g „ 0,4301 CO_2 „ 0,1782 H_2O.

	Ber. für		Gef.	
	$C_{20}H_{40}O_5$	$C_{20}H_{40}O_5 + CH_3OH$	I	II
C	66,61	65,89	67,18	67,34
H	11,19	11,31	10,95	11,44

Auch an diesem Oxozonid hat sich nämlich etwas Neues gezeigt. Bei monatelangem Aufbewahren im Vakuum über Phosphorpentoxyd erlitt es Dissoziation, durch welche es schließlich reines *normales Ozonid* der Formel

[1]) Dieses Präparat stammte aus der durch *kurze* Ozonisierung dargestellten Probe von Rohozonid der oben angeführten Analyse I.

$C_{20}H_{40}O.O_3$ lieferte, das keine weitere Gewichtsänderung zeigte. Die Gewichtsabnahme bei dieser Verwandlung entspricht dem Verlust eines Sauerstoffatoms und eines Moleküls Holzgeist.

I. 1,1648 g verloren in 70 Tagen 0,1469 g.
II. 0,9705 g „ „ 70 „ 0,1161 g.

	Ber. für $C_{20}H_{40}O_5$	Gef. I	Gef. II
O + CH_3OH	12,3	12,6	11,9

I. 0,1766 g gaben 0,4573 CO_2 und 0,1898 H_2O.
II. 0,2612 g „ 0,6755 CO_2 „ 0,2698 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{40}O_4$	Gef. I	Gef. II
C	69,70	70,62	70,53
H	11,71	12,02	11,55

II. Kapitel. Abbauprodukte. A. Ketone.

Keton $C_{15}H_{30}O$.

1. *Darstellung mit Chromsäure-Eisessig-Bisulfat.*

Mit Chromsäure kann man Phytol an der Stelle der Doppelbindung spalten. Da der Verlauf der Reaktion wesentlich von den Bedingungen abhängt, haben wir die Oxydation so ausgearbeitet, daß das Keton in maximaler Ausbeute und höchstem Reinheitsgrad auftritt, und daß sein saures Nebenprodukt aus einheitlicher Phytensäure besteht. Im ganzen haben wir 53 g Keton $C_{15}H_{30}O$ aus 95 g α-Phytol mit Chromsäure dargestellt.

Die für die Sprengung der Äthylenbindung berechnete Menge von Chromtrioxyd (2 Atome O) ist unzureichend. Wenden wir so wenig Oxydationsmittel an, so tritt überhaupt fast kein Abbauprodukt auf, sondern das Oxydationsmittel zerstört einen kleinen Teil der Substanz und läßt die Hauptmenge des Phytols intakt (Versuch 2 der Tabelle). Am geeignetsten sind 4—5 Atome Sauerstoff, das ist reichlich so viel, als die Oxydation der Carbinolgruppe zum Carboxyl sowie die Spaltung des Moleküls an der Doppelbindung erfordert.

Das Oxydationsprodukt ist in allen Fällen in indifferenten und sauren Anteil getrennt worden. Der indifferente Teil war bei gelungenen Versuchen mehr oder weniger reines Keton $C_{15}H_{30}O$, bei einigen mißlungenen unverändertes Phytol. Der saure Anteil bestand aus Phytensäure im Gemisch mit einer gesättigten niedrigeren Säure von ungefähr der Formel $C_{12}H_{24}O_2$. Die Zusammensetzung des Säuregemisches ist in mehreren Fällen durch die Jodzahl und die Elementaranalyse ermittelt worden. Die Ausbeuteangaben der nachstehenden Tabelle beziehen sich auf die vom Lösungsmittel quantitativ befreiten Rohprodukte, die analytischen Angaben hingegen auf die Hauptfraktionen der Destillationen im Vakuum.

a) *Oxydation in Eisessig* (Vers. 1). Die Lösung von 5,5 g Phytol in 100 ccm Eisessig versetzten wir mit der konzentrierten wäßrigen Lösung von 6,2 g Chromtrioxyd. Die Oxydation verlief unter Kohlensäureentwickelung und die Temperatur stieg dabei von 17 auf 58°. Die schmutzig grüne Lösung wurde mit Wasser gefällt und ausgeäthert, und die Essigsäure aus dem ätherischen Extrakt gründlich herausgewaschen. Das indifferente Produkt der Oxydation war nicht ganz reines Keton $C_{15}H_{30}O$.

b) *Oxydation in Eisessig unter Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure* (Vers. 6—9 der Tab.). Wir lösten das Phytol in 25 Teilen Eisessig und fügten zugleich mit der konzentrierten Lösung der Chromsäure die zum Binden des Chroms erforderliche Menge Schwefelsäure hinzu. Die Temperatur stieg rapid auf 70—80° und unter lebhafter Kohlensäureentwickelung war die Oxydation in 4 Minuten beendigt. Die Schwefelsäure fällt das Chromoxyd fast quantitativ in schön krystallinischer Form aus, so daß die Flüssigkeit über dem Chromsalz nur schwach grünlich gefärbt ist. Wir filtrierten vom Sulfat ab und verjagten den Eisessig unter vermindertem Druck, um die Reaktionsprodukte mit Äther aufzunehmen.

Die Ausbeute an Keton war nach diesem Verfahren am besten bei Anwendung von 4 Atomen Sauerstoff, aber reiner war das Produkt bei der Oxydation mit 5 Atomen.

Von erheblichem Einfluß ist der Zeitpunkt des Schwefelsäurezusatzes. Es ist erforderlich, sie zugleich mit dem Chromtrioxyd oder unmittelbar vorher einzutragen. Wenn die Schwefelsäure einige Zeit (z. B. eine halbe Stunde) vorher zugefügt wird, so scheidet sich, wie im ersten Kapitel beschrieben, der Phytoläther aus. Bei einem solchen Versuch (Nr. 3 der Tab.) nahm die Oxydation einen ganz anderen Verlauf. Wurde hingegen die Schwefelsäure eine halbe Minute nach dem Chromtrioxyd zugesetzt (Nr. 5), so schnellte die bereits auf 60° angestiegene Temperatur bis auf 90° und das Chrom war momentan verbraucht. Das Indifferente von diesem Versuch war lediglich unverändertes Phytol.

Das Keton aus verschiedenen von diesen Oxydationsversuchen (1, 6, 8) schien eher der Zusammensetzung $C_{13}H_{26}O$ oder $C_{14}H_{28}O$ zu entsprechen. Allein der zu tiefe Kohlenstoffgehalt beruhte wohl nur auf Verunreinigungen, und der Hauptmenge nach war die Kohlenstoffkette wahrscheinlich immer zwischen dem 15. und 16. Atom gesprengt. Wir fraktionierten 2,5 g von solchem unreinen Keton unter 9 mm Druck und analysierten von den Fraktionen:

I.	bis 168°	0,2 g
II.	168—172°	0,8 g
III.	172—175°	0,9 g

die erste (Best. I) und dritte (Best. II und III) mit Ergebnissen, die für $C_{15}H_{30}O$ genügend stimmten.

I. 0,1432 g gaben 0,4158 CO_2 und 0,1692 H_2O.
II. 0,2071 g „ 0,6080 CO_2 „ 0,2476 H_2O.
III. 0,1761 g „ 0,5171 CO_2 „ 0,2106 H_2O.

	Ber. für		Gef.		
	$C_{15}H_{30}O$	$C_{14}H_{28}O$	I	II	III
C	79,56	79,16	79,19	80,07	80,08
H	13,37	13,25	13,22	13,37	13,38

c) *Oxydation in Eisessig bei Gegenwart von Kaliumbisulfat* (Tab. Versuch 10, 11, 12). Der Zusatz des primären Kaliumsulfates bewirkt den glattesten Verlauf der Chromsäureoxydation des Phytols. Die Ausbeute an Keton beträgt 73—97 Proz. der Theorie und das Präparat ist nach einmaliger Destillation im Vakuum von der schärfsten Reinheit. Die Ausfällung des Chroms durch das saure Sulfat ist allerdings nicht so vollständig wie bei der Eisessig-Schwefelsäuremethode, sondern ein Sechstel des Chromoxydes bleibt im Eisessig gelöst.

Wir haben folgende Vorschrift erprobt: 6 g Phytol werden mit 150 ccm Eisessig vermischt und mit 30 g feingepulvertem Kaliumbisulfat versetzt. Das Chromtrioxyd (6,8 g d. i. 5 Atome O) tragen wir in konzentrierter wäßriger Lösung auf einmal ein und schütteln lebhaft. Die Temperatur steigt nur auf 55° und bleibt etwa 10 Minuten stehen; dabei erfolgt mäßige Kohlensäureentwickelung. Die dunkelgrüne Lösung wird vom Sulfatschlamm abfiltriert und mit Eisessig nachgewaschen. Dann konzentriert man die Eisessiglösung stark unter niedrigem Druck und nimmt den Rückstand mit Wasser auf. Er wird ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen. Dem Äther entziehen wir den sauren Anteil des Oxydationsproduktes durch vorsichtiges Schwenken mit ganz verdünnter Natronlauge, dann isolieren wir das indifferente Produkt durch Abdampfen. Es geht bei der Destillation im Vakuum in seiner ganzen Menge in engen Grenzen über.

I. 0,1552 g gaben 0,4519 CO_2 und 0,1867 H_2O.
II. 0,2001 g „ 0,5861 CO_2 „ 0,2393 H_2O.

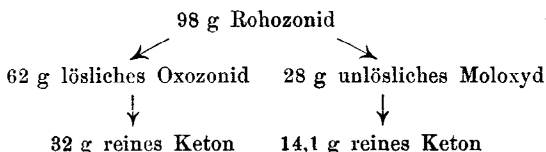
	Ber. für $C_{15}H_{30}O$	Gef. I	Gef. II
C	79,56	79,41	79,52
H	13,37	13,46	13,32

Nr.	Oxydationsmethode	Phytol in g	Indifferentes in g, Keton in Proz. d. Theor.	Indifferenter Anteil: Formel	Indifferenter Anteil: Zusammensetzung C, H		Säure in g	Saurer Anteil[1]): Zusammensetzung C, H		Saurer Anteil[1]): Formel
1	5 Atome O in Eisessig	5,51	2,55 60,6 Proz.	$C_{15}H_{30}O$ unrein	78,97	13,11	1,00	76,45	12,42	83,5 Proz. $C_{20}H_{38}O_2$ + 16,5 Proz. $C_{12}H_{24}O_2$
2	2 Atome O in Eisessig-Schwefelsäure	5,57	4,07 0 Proz.	Phytol	81,33	13,48	—	—		—
3	5 Atome O H_2SO_4 vor CrO_3	5,80	2,09 0 Proz.	kein $C_{15}H_{30}O$	76,80	12,63	1,60	74,91	12,88	55,1 Proz. $C_{20}H_{38}O_2$ + 44,9 Proz. $C_{12}H_{24}O_2$
4	4 Atome O H_2SO_4 vor CrO_3	5,36	2,40 58,7 Proz.	$C_{15}H_{30}O$ unrein	79,69	12,88	2,10	75,09	12,26	58,4 Proz. $C_{20}H_{38}O_2$ + 41,6 Proz. $C_{12}H_{24}O_2$
5	5 Atome O H_2SO_4 schnell nach CrO_3	5,91	3,60 0 Proz.	Phytol	81,02	13,80	0,28	—		—
6	6 Atome O H_2SO_4 mit CrO_3	5,59	1,60 36,7 Proz.	$C_{15}H_{30}O$ unrein	78,54	12,83	2,15	73,37	12,11	13,6 Proz. $C_{20}H_{38}O_2$ + 86,4 Proz. $C_{12}H_{24}O_2$
7	5 Atome O H_2SO_4 mit CrO_3	6,16	2,50 53,2 Proz.	$C_{15}H_{30}O$	79,38	13,18	1,00	76,15	12,53	78,0 Proz. $C_{20}H_{38}O_2$ + 22,0 Proz. $C_{12}H_{24}O_2$
8	4 Atome O H_2SO_4 mit CrO_3	5,72	3,77 86,3 Proz.	$C_{15}H_{30}O$ unrein	78,93	13,33	1,27	75,05	12,48	57,7 Proz. $C_{20}H_{38}O_2$ + 42,3 Proz. $C_{12}H_{24}O_2$
9	4 Atome O H_2SO_4 mit CrO_3	5,08	3,20 82,5 Proz.	$C_{15}H_{30}O$ unrein	79,92	13,16	1,00	74,84	12,24	53,8 Proz. $C_{20}H_{38}O_2$ + 46,2 Proz. $C_{12}H_{24}O_2$
10	4 Atome O in Eisessig mit $KHSO_4$	6,25	3,50 73,3 Proz.	$C_{15}H_{30}O$ rein	79,52	13,32	0,80			
11	5 Atome O in Eisessig mit $KHSO_4$	5,83	4,30 96,6 Proz.	$C_{15}H_{30}O$ rein	79,41	13,46	0,40	} 77,06	12,69	$C_{20}H_{38}O_2$ rein
12	5 Atome O in Eisessig mit $KHSO_4$	49,5	30,0 79,3 Proz.	$C_{15}H_{30}O$ rein	—		3,60			

[1]) Ausführlichere Angaben siehe die Promotionsarbeit v. Ernst Hüni, Über die Oxydation des Phytols. Zürich 1910.

2. *Darstellung aus den Phytolozoniden.*

Nach der Ozonidmethode haben wir 220 g des Ketons dargestellt. Die Ausbeute beträgt beim Verarbeiten von 100 g Phytol, dessen Ozonid 5 g-weise bereitet und in Portionen von 25 g verkocht wird, 75 g vom rohen Keton und nach sorgfältigem Fraktionieren über 50 g vom reinen Keton, d. i. 63 Proz. der Theorie. Dabei ist kein Unterschied zwischen holzgeistlöslichen und unlöslichen Ozoniden zutage getreten.



Die Phytolozonide spalteten wir nach dem älteren Verfahren von Harries durch Kochen mit Wasser am Rückflußkühler; nach etwa 3 Stunden gab das auf der Flüssigkeit schwimmende Öl keine Ozonidreaktion mehr. Es wurde mit Äther von der wäßrigen Flüssigkeit getrennt, die stark sauer reagierte und mit ammoniakalischer Silberlösung, fuchsinschwefliger Säure sowie Phenylhydrazin Aldehydreaktionen gab. Die in dieser wäßrigen Mutterlauge enthaltenen kleinen Spaltungsstücke haben wir noch nicht genügend untersucht.

Der ätherischen Lösung des gebildeten Öles entzieht man durch vorsichtiges Waschen mit sehr verdünnter Natronlauge die als konstantes Nebenprodukt in kleiner Menge auftretende (3,5 Proz. vom Phytol) Säure, die im Kapitel der sauren Abbauprodukte beschrieben wird; sie besteht aus einem Gemische von $C_{14}H_{28}O_2$ mit Phytensäure. Dann wird der indifferente Anteil durch Eindampfen isoliert; man kann ihm durch kurze Wasserdampfdestillation eine fruchtätherartig riechende Beimischung (wahrscheinlich Äther $C_{20}H_{42}O$, s. S. 130) entziehen. Aber da das Keton selbst mit Wasserdampf erheblich flüchtig ist, empfiehlt es sich mehr, die Reinigung ausschließlich durch Fraktionierung unter ver-

mindertem Druck vorzunehmen. Wir fanden diese sehr erleichtert durch die im Anhang beschriebene neue Fraktioniervorrichtung.

Unter 9 mm Druck lieferte das Rohketon aus 100 g Phytol folgende Fraktionen:

Vorlauf bis 173°	9,1 g
173—182°	49,2 g
Nachlauf über 182°	2,5 g.

Nach weiterem Anreichern der Hauptfraktion aus Vor- und Nachlauf gibt die wiederholte Fraktionierung konstant bei 177—178° unter 12 mm Druck siedendes Keton in analysenreinem, aber in nicht ganz so reinem Zustand, als die Chromsäurebisulfatmethode.

I.	0,1528 g	gaben	0,4438 CO_2	und	0,1813 H_2O.
II.	0,2038 g	„	0,5910 CO_2	„	0,2393 H_2O.
III.	0,1626 g	„	0,4720 CO_2	„	0,1927 H_2O.
IV.	0,1957 g	„	0,5706 CO_2	„	0,2255 H_2O.
V.	0,2111 g	„	0,6131 CO_2	„	0,2491 H_2O.

	Ber. für			Gef.		
	$C_{15}H_{30}O$	I	II	III	IV	V
C	79,56	79,22	79,09	79,17	79,52	79,21
H	13,37	13,28	13,13	13,25	12,89	13,20

Der Vorlauf des Ketons enthält nur eine einzige Beimischung in merklicher Menge, nämlich den gesättigten *Kohlenwasserstoff* $C_{15}H_{32}$, der dem Keton entspricht. Durch wiederholte Fraktionierung, anfangs im Vakuum, dann unter gewöhnlichem Druck erhielten wir ihn nicht genügend rein. Aber da diese Substanz in Eisessig sehr schwer löslich, das Keton hingegen damit mischbar ist, konnten wir die Reinigung vervollständigen durch wiederholtes Ausschütteln des Kohlenwasserstoffes mit dem dreifachen Volumen Eisessig. Dann ging der Kohlenwasserstoff bei 723 mm konstant bei 258—261° über (korr. Siedep. 260,5—263,5°, während normales Pentadekan nach F. Krafft[1]) bei 270,5° siedet).

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 15, 1701 (1882).

0,1627 g gaben 0,5025 CO_2 und 0,2218 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{32}$	Gef.
C	84,81	84,23
H	15,19	15,25

Denselben Kohlenwasserstoff, unter 9,5 mm Druck bei 127—130° siedend, haben wir, allerdings in schlechter Ausbeute, neben viel unverändertem Ausgangsmaterial, durch Reduktion des Ketons mit Zinkstaub und Eisessig erhalten. Er war beständig gegen Brom und Permanganat.

Der Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{32}$ ist in Holzgeist schwer löslich, mit den meisten organischen Solvenzien aber mischbar.

$d_4^0 = 0,789$, $d_4^{20} = 0,779$; $n_D^{20} = 1,43322$ Mol.-Refr. Gef. 70,87, ber. 71,15.

3. *Beschreibung des Ketons.*

Das Keton $C_{15}H_{30}O$ und unsere niedrigeren Methylketone $C_{13}H_{26}O$, $C_{11}H_{22}O$ und $C_9H_{18}O$ gehen bei der Destillation stets als *hellgelbgrüne* leicht bewegliche Öle über, deren Farbe sich in einigen Tagen aufhellt und in ein paar Wochen ganz verschwindet, um bei der Destillation von neuem aufzutreten.

Das Keton siedet unter 9 mm Druck bei 173—174° (Hg im Dampf) und zeigt unter 722 mm nach der Methode von A. Schleiermacher[1]) den Siedep. 291,8—292,4°. Dieser Siedepunkt erscheint im Vergleich mit den von F. Krafft untersuchten normalen Methylketonen merkwürdig hoch, was bei dem Keton $C_{13}H_{26}O$ noch viel auffälliger wird. Nach Krafft[2]) siedet nämlich das Methyl-n-tridecylketon unter normalem Druck bei 294° (unkorr.).

Das Keton ist mischbar mit den organischen Lösungsmitteln. Es ist optisch inaktiv.

Bestimmung des Molekulargewichtes nach Lehner in Aceton (Konstante 17,1):

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 24, 944 (1891).

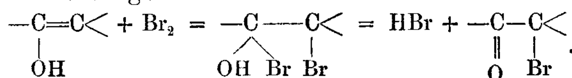
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 12, 1669 (1879).

0,4615 g Substanz gaben in 11,42 g Aceton 0,286° Siedepunktserhöhung. Mol.-Gew. gef. 241, ber. 226.

$d_4^0 = 0{,}853$, $d_4^{20} = 0{,}844$; $n_D^{20} = 1{,}44434$, Mol.-Refr. 71,06, ber. 71,33.

Das Carbonyl in der Substanz wird nachgewiesen durch die Bildung von Oxim, Semicarbazon und Hydrazonen; die Aldehydreaktionen mit fuchsinschwefliger Säure, Diazobenzolsulfosäure und Natriumamalgam und mit Benzosulfohydroxamsäure nach A. Angeli[1]) bleiben aus, und namentlich die Reaktion von O. Doebner[2]) mit Brenztraubensäure und β-Naphthylamin gibt ein sicheres negatives Resultat.

Das Keton addiert in kalter Chloroformlösung Brom. Anfangs dauert das Verschwinden der Bromfarbe einige Zeit. Wenn aber die Reaktion eingeleitet ist, so wird Tropfen für Tropfen der Bromlösung ohne Bromwasserstoffentwickelung entfärbt bis beinahe zum Verbrauch von einem Molekül Brom. Diese Beobachtung erklären wir als eine Reaktion der Enolform des Ketons, die mit Brom ein Additionsprodukt bildet, aus dem erst sekundär durch Abspaltung von Bromwasserstoff das Substitutionsprodukt hervorgeht:



Beim Cholestanon[3]) haben wir die gleiche Beobachtung[4]) gemacht. Sie bestätigen alte, von E. Linnemann[5]) beim Aceton und von E. Lippmann[6]) beim Acetessigester angestellte gute Beobachtungen.[7])

---

[1]) Über einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffes, Stuttgart (1908), S. 25.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 352 und 2020 (1894).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 41, 2202 (1908).

[4]) Auch beim Methyläthylketon sowie beim Önanthol konnten wir die Bildung von farblosen Dibromiden in Lösung feststellen.

[5]) Diese Annalen **125**, 307 (1863).

[6]) Zeitschr. f. Chem. 5, 29 (1869).

[7]) Die Untersuchungen von C. Duisberg [diese Annalen **213**, 137 (1882)] und die Versuche von T. H. Norton und J. H. Westenhoff [Amer. chem. Journ. **10**, 213 (1888)] widerlegen nicht die Bildung zersetzlicher Enoldibromide.

Bei mehrstündigem Kochen mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,15 und 1,20 bleibt das Keton unverändert. Mit Natriumhypobromit gelingt es nicht, nachzuweisen, daß ein Methylketon vorliegt[1]); beim Digerieren mit Brom und Alkali und Erwärmen bis auf Wasserbadtemperatur wird nur eine Spur Bromoform und eine Spur Säure gebildet. Hingegen wird das Keton von Chromtrioxyd-Schwefelsäure in Eisessig leicht oxydiert zu einem Gemisch von überwiegend Keton $C_{13}H_{26}O$ und wenig, aber reiner Säure $C_{10}H_{20}O_2$, die auf diesem Wege schön gewonnen werden kann.

Durch Ozon wird das Keton in Peroxyde übergeführt, welche aus Jodkalium Jod frei machen und mit Schwefelsäure betupft verpuffen; der ozonisierte Sauerstoff wird von der Ketonlösung nur unvollständig desozonisiert.

I. 5,5 g Keton in 30 g Chloroform sind mit 36 Liter etwa 5,5 prozentigen Ozons behandelt worden.
0,1704 g gaben 0,4468 CO_2 und 0,1825 H_2O.

II. 5,7 g Keton in 35 g Chloroform sind mit 65 Liter etwa 5,5 prozentigen Ozons behandelt worden.
0,1532 g gaben 0,4119 CO_2 und 0,1684 H_2O.

	Ber. für		Gef.	
	$C_{15}H_{30}O.O_2$	$C_{15}H_{30}O.O$	I	II
C	70,06	74,69	71,51	73,33
H	11,71	12,48	11,98	12,30

Bei längerer Behandlung mit Ozon wird also das Oxyd sauerstoffärmer. Viele interessante Beobachtungen über das Verhalten gesättigter Aldehyde gegen Ozon, die C. Harries[2]) vor kurzem mitgeteilt hat, lassen sich wohl auch so deuten, daß die Carbonylverbindungen bei gelinder Behandlung O_2 aufnehmen und bei energischer Behandlung wieder ein Sauerstoffatom an den Ozonstrom abgeben. Es kann sich auch hier um ein Reagieren der Enolform handeln.

---

[1]) Ähnliche Erfahrungen bei Methylketonen haben C. Harries und F. Hübner mitgeteilt. Diese Annalen **296**, 301 (1897).

[2]) Diese Annalen **374**, 288 (1910).

Durch Verkochen der Peroxyde des Ketons mit Wasser entstehen die Ketone $C_{13}H_{26}O$ und $C_{11}H_{22}O$.

4. *Derivate des Ketons.*

Oxim, $(C_{15}H_{30})NOH$. Beim Erwärmen mit alkoholischer Hydroxylaminlösung entsteht das Oxim, ein dickes farbloses Öl von $d_4^0 = 0{,}885$ und dem Siedep. 201—202° unter etwa 10 mm Druck. Es ist mit den organischen Lösungsmitteln mischbar, in Wasser unlöslich.

0,2279 g gaben 12,5 ccm Stickgas bei 15° u. unter 723 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{31}ON$	Gef.
N	5,81	6,16

Die Beckmannsche Umlagerung tritt schwierig ein und verläuft nur mit geringer Ausbeute. Wir konnten sie aber nachweisen, indem wir nach dem Erhitzen mit Eisessig-Schwefelsäure, oder mit Eisessig-Chlorwasserstoff-Essigsäureanhydrid das Produkt hydrolisierten und gebildetes Methylamin durch die Analyse seines Chlorplatinates identifizierten.

Semicarbazon, $(C_{15}H_{30})N.NH.CO.NH_2$. Läßt man das Keton mit der konz. Lösung von Semicarbazidbase in Methylalkohol bei Zimmertemperatur stehen, so erstarrt die Flüssigkeit beim Abkühlen zu einem Krystallbrei, der mit gekühltem Holzgeist nachgewaschen wird. Das Semicarbazon ist sehr leicht löslich in Essigester, Aceton und Benzol, sowie in den Alkoholen in der Wärme, auch leicht bei gewöhnlicher Temperatur. Beim Umkrystallisieren aus Äthyl- und Methylalkohol und aus Essigester bildet es schön ausgebildete schief abgeschnittene Prismen vom konstanten Schmelzp. 64,5°.

0,1178 g gaben 16,5 ccm Stickgas bei 20° und 723 mm Druck

	Ber. für $C_{16}H_{33}ON_3$	Gef.
N	14,84	15,14

p-Nitrophenylhydrazon, $(C_{15}H_{30}):N_2H.C_6H_4.NO_2$. Beim Versetzen des durch Alkohol verdünnten Ketons mit der Lösung von Nitrophenylhydrazin in 50 prozentiger Essigsäure fällt das Hydrazon als hellgelbes Öl aus, das durch

Waschen mit verdünnter Säure von etwa beigemengtem Hydrazin befreit wird. Bei langem Aufbewahren krystallisierte das dunkelbraun gewordene Öl nicht.

0,2067 g gaben 22,8 ccm Stickgas bei 22° und 722 mm Druck.

	Ber. für $C_{21}H_{35}O_2N_3$	Gef.
N	11,63	11,79

Auch das Pikrylhydrazon erhielten wir in der Form eines tiefbraunen Öles.

5. *Alkohol,* $C_{15}H_{32}O$.

Wir reduzierten das Keton in Portionen von 3 g mit je 3,2 g Natrium und der zehnfachen Menge Alkohol, und wiederholten mit dem einmal isolierten Reaktionsprodukt in größeren Portionen diese Bearbeitung. Der sekundäre Alkohol war dann rein und ging bei der Destillation im Vakuum in engen Grenzen über als eine wasserklare, sehr visköse Flüssigkeit, die zum Unterschied vom Keton die Glaswand schlecht netzt und mit Wasserdampf nicht flüchtig ist.

I. 0,1819 g gaben 0,5274 CO_2 und 0,2296 H_2O.
II. 0,1624 g „ 0,4705 CO_2 „ 0,2025 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{32}O$	Gef. I	Gef. II
C	78,84	79,07	79,01
H	14,14	14,12	13,95

Der Alkohol siedet unter 12 mm Druck bei 178 bis 180°, unter 8 mm bei 173—174° (Hg im Dampf), also geradezu übereinstimmend mit dem Keton.

$d_4^0 = 0,848$, $d_4^{20} = 0,838$; $n_D^{20} = 1,44912$; Mol.-Refr. gef. 73,08, ber. 72,67.

Bei der Esterbildung durch Erhitzen mit Eisessig fügt sich der Alkohol hinsichtlich der absoluten Anfangsgeschwindigkeit gut in die von N. Menschutkin[1]) untersuchte Reihe der sekundären Carbinole ein.

Faktor ber. 0,2205, angew. 0,2199, 155°, 1 Std., Ester 21,1 Proz. der angew. Säure.

[1]) Diese Annalen **197**, 200 (1879).

6. *Olefin*, $C_{15}H_{30}$.

Der Abbau des Methylketons zur Säure $C_{14}H_{28}O_2$, der nicht durch direkte Oxydation gelingt, ist auf dem Umwege über den durch Abspaltung von Wasser aus dem sekundären Alkohol entstehenden Kohlenwasserstoff ausgeführt worden. Das Olefin liefert nämlich die um ein Kohlenstoffatom ärmere Säure sowohl nach der Ozonidmethode, wie auch durch Hydrolyse seines Dibromides zum Glykol und Oxydation mit Chromsäure. Die Abspaltung von Wasser aus dem Carbinol ist demnach entgegen der Erwartung gemäß dem Schema



eingetreten, nur ist es zweifelhaft, ob der Kohlenwasserstoff in seiner ganzen Menge die Doppelbindung am Ende der Kette enthält. Seine Konstitution ist übrigens von den Bedingungen der Darstellung abhängig; bei zu kräftiger Einwirkung von Phosphorpentoxyd ist dem Olefin ein gesättigtes Isomeres beigemischt. Der Austritt von Wasser hat dann teilweise unter Ringbildung stattgefunden.

Wir erwärmten 23 g Alkohol in kleinen Portionen mit 28 g Phosphorpentoxyd nur eine halbe Stunde auf 60—70°; der gebildete Kohlenwasserstoff destillierte mit Hinterlassung von etwas sirupösem Rückstand bei 150 bis 152° unter 11 mm Druck[1]), auch unter gewöhnlichem Druck (724 mm) unzersetzt bei 287—288°, d. i. bei 290° korrigiert, also um beinahe 30° höher, als der oben beschriebene gesättigte Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{32}$.

I. 0,1532 g gaben 0,4806 CO_2 und 0,2035 H_2O.
II. 0,1383 g „ 0,4336 CO_2 „ 0,1802 H_2O.

---

[1]) Wir haben den unerwartet hohen Siedepunkt noch bei drei Wiederholungen bestätigt gefunden mit folgenden Beobachtungen: 150—153° (11 mm), 148—149° (9 mm), 147—148° (8 mm).

	Ber. für C_nH_{2n}	Gef. I	Gef. II
C	85,62	85,56	85,51
H	14,38	14,86	14,57

Das Olefin ist in Alkohol schwer, in Aceton und Eisessig sehr schwer löslich, mit den übrigen organischen Solvenzien mischbar. $d_4^0 = 0{,}803$, $d_4^{20} = 0{,}790$. Der Kohlenwasserstoff reduziert sofort die Acetonlösung von Kaliumpermanganat und addiert momentan 1 Mol. Brom (Best. I). Wurde aber bei seiner Darstellung 1 Stunde lang mit Phosphorpentoxyd auf 150° erhitzt, so nahm er merklich weniger Brom auf (Best. II); auch der reine Kohlenwasserstoff isomerisiert sich ein wenig bei mehrstündigem Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid auf 130°, wie die Titration mit Brom erkennen ließ. (Best. III u. IV.)

I.	0,3002 g	addierten	0,2260	Brom	d. i. 98,7	Proz.	d.	ber.	Menge.
II.	0,4903 g	„	0,3480	„	d. i. 93,7	„	„	„	„
III.	0,1626 g	„	0,1175	„	d. i. 94,8	„	„	„	„
IV.	0,2856 g	„	0,1976	„	d. i. 94,9	„	„	„	„

Ozonid, $C_{15}H_{30}O_3$. Wir ozonisierten den Kohlenwasserstoff in Chloroform mit etwa 6-prozentigem Ozon und zwar in Portionen von 3—4 g mit je 12 Litern. Beim Abdampfen des Chloroforms im Vakuum zu annähernder Gewichtskonstanz hinterblieb das Ozonid als dickes Öl von schwachgrünlicher Farbe und süßlichem Geruch. Es war in Holzgeist spielend, in Petroläther mäßig löslich.

0,1096 g gaben 0,2790 CO_2 und 0,1144 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{30}O_3$	Gef.
C	69,70	69,43
H	11,71	11,67

Bei langem Aufbewahren im Vakuum wurde das Ozonid sauerstoffärmer, ein erheblicher Teil verflüchtigte sich aber dabei.

Keton $C_{13}H_{26}O$.

1. *Gewinnung aus β-Phytol.*

a) *Mit Chromsäure-Eisessig-Bisulfat.* Wir oxydierten nach der beim α-Phytol ausgearbeiteten Methode 18,9 g im Vakuum der Wasserstrahlpumpe destilliertes Ausgangsmaterial in drei Portionen mit der 5 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Chromtrioxyd. Unter gelinder Entwickelung von Kohlensäure stieg die Temperatur auf 58° und blieb eine Viertelstunde stehen; nach dem Erkalten war die Oxydation beendigt. Den indifferenten Teil des Produktes bilden 11,7 g reines Keton $C_{13}H_{26}O$ vom Siedep. 169—170° unter 12 mm Druck, d. i. 94 Proz. der berechneten Ausbeute (Analyse I); der saure Anteil (2,8 g) bestand aus einem ähnlichen Gemisch einer Phytensäure mit einer gesättigten niedrigeren Säure, wie es bei der Oxydation von α-Phytol aufgetreten war.

Nach der Methode mit Chromsäure-Eisessig-Schwefelsäure verläuft die Oxydation heftiger. Sie liefert auch reines Keton $C_{13}H_{26}O$ (Analyse II), aber eine schlechtere Ausbeute (4,1 g aus 10,4 g β-Phytol), zugleich steigt der Betrag an Säuregemisch (3,4 g).

b) *Mit Hilfe von Ozon.* Der Zerfall der Kohlenstoffkette findet an der gleichen Stelle statt, wenn man das Ozonid des β-Phytols, dargestellt wie das α-Derivat, durch Kochen mit Wasser spaltet. Das Keton entsteht reiner als das analog aus Rohphytol gebildete, es hinterläßt bei der Destillation im Vakuum keinen Rückstand. Neben einer Spur Säure erhielten wir aus 5 g Phytol in rohem Zustand 3,4 g, reines Destillat (Analyse III) 2,8 g, d. i. 82 Proz. der Theorie.

2. *Bildung aus der Säure* $C_{14}H_{28}O_2$.

Die Entstehung aus der Säure $C_{14}H_{28}O_2$ ist ungeachtet der schlechten Ausbeute für die sichere Kenntnis des Ketons sehr wichtig, weil hier jede Ver-

unreinigung durch ein höheres Homologes, also auch die Bildung eines Gemisches von der durchschnittlichen Zusammensetzung $C_{13}H_{26}O$ ausgeschlossen war. 5,14 g Säure haben wir in 150 ccm Eisessig mit 4,5 g konz. Schwefelsäure und mit der konz. wäßrigen Lösung von 3,1 g Chromtrioxyd (entsprechend zwei Atomen O) vermischt. Die Oxydation setzte träge ein, es kam nur zu einer geringen Erwärmung. Wir führten daher die Reaktion zu Ende, indem wir während zehn Minuten allmählich bis auf 60° erwärmten. Aus der von Chromsulfat abfiltrierten Lösung isolierten wir nach dem Abdampfen im Vakuum und der üblichen Trennung 1,3 g indifferentes Öl und 3,2 g sauren Anteil, der im Abschnitt Säure $C_{12}H_{24}O_2$ behandelt wird.

Das Keton enthielt im Vorlauf ein wenig von dem fruchtessenzartig riechenden Äther $C_{20}H_{42}O$; die Hauptfraktion der Vakuumdestillation stimmt in der Zusammensetzung und in den Eigenschaften des Semicarbazons mit dem Keton aus β-Phytol überein.

3. *Darstellung aus dem Keton* $C_{15}H_{30}O$.

a) *Mit Chromsäure.* Diese Oxydation ist eine wertvolle Abbaumethode, weil außer dem Keton mit 13 die reine Säure mit 10 Kohlenstoffatomen dabei auftritt.

Wir haben 30 g Keton in 6 Portionen oxydiert. Je 5 g in 150 ccm Eisessig wurden mit 4,4 konz. Schwefelsäure und 2,92 g Chromtrioxyd (entsprechend zwei Atomen O) in gesättigter Lösung versetzt. Die Temperatur stieg auf 40—50°, die Reduktion der Chromsäure ging in 2—3 Stunden zu Ende. Das Oxydationsprodukt setzte sich aus 7 g Säure $C_{10}H_{20}O_2$ und 16,7 g rohem Keton zusammen. Dieses ging bei der Destillation unter 11 mm Druck zwischen 165 und 175° über, größtenteils bei 168—169°. Es wurde wieder durch Analyse (V) und die Umwandlung in das Semicarbazon als rein erkannt.

Im Vorlauf des indifferenten Produktes von dieser

und einigen anderen Oxydationen war eine sauerstoffärmere Verbindung von intensivem, amylacetatähnlichem Geruch enthalten, die keine Carbonylreaktionen zeigte, nicht verseifbar war und für einen Alkohol zu niedrig siedete. Die Substanz besaß die Zusammensetzung des an 100° höher siedenden Dihydrophytols. Sehr wahrscheinlich ist sie der mit ihm isomere *Äther des Alkohols* $C_{10}H_{21}OH$, welcher der erwähnten Carbonsäure mit gleich viel Kohlenstoffatomen entspricht. Das merkwürdige Auftreten des Äthers findet eine Analogie in der Bildung des Esters $C_9H_{19}COOC_{10}H_{21}$ aus dem Ozonid des Olefins $C_{15}H_{30}$.

Nach wiederholtem Fraktionieren unter gewöhnlichem Druck war der bei 220—235° aufgefangene Äther noch nicht ganz rein.

0,1246 g gaben 0,3626 CO_2 und 0,1547 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{42}O$	Gef.
C	80,44	79,37
H	14,19	13,89

Er ließ sich durch Behandeln mit methylalkoholischem Kali von etwas beigemischtem Ester befreien und dadurch rein erhalten.

0,1492 g gaben 0,4421 CO_2 und 0,1897 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{42}O$	Gef.
C	80,44	80,81
H	14,19	14,22

Bestimmung des Molekulargewichtes nach Lehner in Aceton (Konstante 17,1): 0,3126 g Substanz gaben in 9,86 g Aceton 0,171° Siedepunktserhöhung. Molgew. gef. 317, ber. 298.

Der Äther ist ein mit den organischen Lösungsmitteln mischbares, leicht bewegliches Öl von $d_4^0 = 0{,}836$ und dem Siedep. 228—233° bei 722 mm Barometerstand.

b) *Mit Ozon.* Keton $C_{15}H_{30}O$ wird beim Behandeln mit Ozon und Verkochen des oben beschriebenen Peroxydes abgebaut. Wir haben es in der Hand, je nach der Dauer der Ozonbehandlung zu Ketonen verschiedener

Zusammensetzung zu gelangen, die wir aber (namentlich das Keton $C_{13}H_{26}O$) nicht zu unseren reinen Präparaten zählen können.

Nur ganz kurze Ozonisierung gibt bei darauffolgendem Verkochen ein Keton von der genauen Zusammensetzung $C_{13}H_{26}O$ (VI), mittellange oder lange Einwirkung aber Präparate von der Zusammensetzung $C_{11}H_{22}O$. Das saure Nebenprodukt entspricht der Formel $C_{13}H_{26}O_2$. Wiederholte Bearbeitung mit Ozon führt zu kohlenstoffärmeren Ketonen.

Wir leiteten in die Chloroformlösung von 5 g des ersten Ketons nur 14—15 Liter gegen 6 prozentigen Ozons ein, während für 1 Mol. Ozon 12,6 Liter berechnet waren. Nach dem Verkochen des Oxydes reinigten wir den ätherischen Extrakt durch Waschen mit verdünnter Natronlauge. Das oxydierte Keton betrug nach der Destillation im Vakuum 4 g.

4. *Beschreibung des Ketons.*

Die Analysen der im Vakuum einmal destillierten Präparate aus den verschiedenen Darstellungen führen wir ohne Auslese an.

I.	0,1574 g	gaben	0,4547 CO_2	und	0,1830 H_2O.
II.	0,1141 g	„	0,3299 CO_2	„	0,1370 H_2O.
III.	0,1552 g	„	0,4471 CO_2	„	0,1861 H_2O.
IV.	0,1448 g	„	0,4167 CO_2	„	0,1709 H_2O.
V.	0,1443 g	„	0,4157 CO_2	„	0,1692 H_2O.
VI.	0,1938 g	„	0,5607 CO_2	„	0,2341 H_2O.

	Ber. für			Gef.			
	$C_{13}H_{26}O$	I	II	III	IV	V	VI
C	78,71	78,69	78,58	78,57	78,65	78,55	78,91
H	13,22	13,01	13,44	13,41	13,20	13,12	13,51

Das Keton ist dem um zwei Kohlenstoffatome höheren Homologen in seinen physikalischen Eigenschaften fast zum Verwechseln ähnlich, so daß nur seine Analyse und die seiner Derivate die sichere Unterscheidung erlaubt. Beim Destillieren größerer Mengen fanden wir den Siedepunkt unter 10 mm Druck um 5—6° niedriger als

bei dem Keton $C_{15}H_{30}O$, nämlich bei 168—170°; unter gewöhnlichem Druck (722 mm) bestimmten wir nach Schleiermacher den Siedep. 288—289°, es siedet also 3—4° niedriger als das höhere Keton, aber um etwa 25° höher als das normale Methylundecylketon von F. Krafft[1]) (Siedep. unkorr. 263°). Das Keton destilliert als hellgelbgrünes Öl und wird beim Stehen farblos; es ist leicht beweglich, mit den organischen Solvenzien mischbar. Die Dichte ist etwas höher, als die des ersten Ketons, nämlich $d_4^0 = 0{,}865$, $d_4^{20} = 0{,}848$. Unverdünnt im 1-dcm-Rohr geprüft, erweist sich die Substanz als optisch inaktiv.

Durch Chromsäure wird das neue Keton weniger glatt abgebaut als $C_{15}H_{30}O$. Zum großen Teil wird es mit wenig veränderter Zusammensetzung wieder gewonnen als ein Gemisch mit etwas niedrigerem Keton; die zugleich gebildete Säure scheint eine Mischung von $C_{10}H_{20}O_2$ und $C_{12}H_{24}O_2$ zu sein.

Die Verbindung gibt die bekannten Carbonylreaktionen, ohne Aldehydeigenschaften zu zeigen.

Das *Oxim* $(C_{13}H_{26})NOH$ ist ein dickes Öl vom Siedep. 196—198° unter 11 mm Druck und $d_4^0 = 0{,}891$; es ist mit Holzgeist, Eisessig und Petroläther mischbar.

0,3333 g gaben 20,9 ccm Stickgas bei 20° und 720 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{27}ON$	Gef.
N	6,57	6,77

Semicarbazon, $(C_{13}H_{26})N_2H.CO.NH_2$. In methylalkoholischer Lösung reagiert das Keton beim Stehen mit der Semicarbazidbase. Bei tiefem Abkühlen krystallisiert ein Teil des Semicarbazons aus, etwas mehr nach starkem Einengen. Die Löslichkeitsunterschiede zwischen kalt und warm sind sehr klein. Die Substanz ist daher aus Benzol und Essigester schwierig umzukrystallisieren. Sie bildet feine Nädelchen, die ihren Schmelzp. 62° beim Umkrystallisieren nicht ändern.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 12, 1667 (1879).

I. 0,1353 g gaben 20,1 ccm Stickgas bei 18° u. 724 mm Druck.
II. 0,1004 g „ 15,05 ccm „ „ 18° „ 724 mm „ .

	Ber. für $C_{14}H_{29}N_3O$	Gef. I	Gef. II
N	16,47	16,25	16,39

Keton $C_{11}H_{22}O$.

1. *Bildung aus Dioxyphytanol.*

Wenn man an das α-Phytol zwei Hydroxyle addiert hat, so zerfällt entgegen der Erwartung die Kohlenstoffkette bei der Einwirkung von Chromsäure nicht mehr zwischen dem 15. und 16. Kohlenstoffatom, sondern die Oxydation liefert als Hauptprodukte die bei verschiedenen Abbauversuchen auftretende Säure $C_{14}H_{28}O_2$ und das Methylketon $C_{11}H_{22}O$, das wir auf diesem umständlichen Wege in zuverlässigerer Reinheit erhalten haben, als durch den Abbau des Ketons $C_{15}H_{30}O$ mit Ozon. Der dreiwertige Alkohol des Phytans ist aus dem Dibromid des α-Phytols durch die Reaktion mit Acetat und Hydrolyse dargestellt und in rohem Zustand weiter verarbeitet worden.

Wir vereinigten 20 g Phytol in Eisessiglösung mit etwas mehr als der molekularen Menge von Brom in Eisessig und erhitzten die farblos gewordene Flüssigkeit mit dem Doppelten des erforderlichen Silberacetates unter Rühren 15 Stunden lang im Wasserbad, bis eine Probe des Öles nur noch Spuren von Brom enthielt. Die Lösung wurde vom Silberschlamm abfiltriert und so lange nachgewaschen, bis der Eisessig mit Wasser keine Trübung mehr gab. Die durch Verdünnen und Ausäthern isolierte Acetylverbindung dampften wir nach dem Waschen mit Sodalösung ein und verseiften den Rückstand in der Kälte mit konz. methylalkoholischer Kalilauge. So gewannen wir 16 g eines sehr viskösen Öles, das in kaltem Holzgeist ziemlich schwer, in heißem leicht löslich, mit Eisessig und Petroläther mischbar war.

Die Analyse eines solchen Präparates stimmte gut,

die eines zweiten nur annähernd, für die Formel des *dreiwertigen Alkohols* $C_{20}H_{39}(OH)_3$. Es ist wahrscheinlich, daß der Alkohol dazu neigt, Wasser abzuspalten, und dadurch kohlenstoffreicher zu werden, vielleicht beim Eindampfen der ätherischen Lösung und längerem Erhitzen auf 95° zum Verjagen des Lösungsmittels.

I. 0,1391 g gaben 0,3729 CO_2 und 0,1544 H_2O.
II. 0,1885 g „ 0,5118 CO_2 „ 0,2085 H_2O.

	Ber. für	Gef.	
	$C_{20}H_{42}O_3$	I	II
C	72,65	73,11	74,05
H	12,82	12,42	13,38

Von dem rohen Trioxyphytan wurden 14,7 g in sechs Portionen mit der für zehn Atome Sauerstoff berechneten Menge Chromsäure oxydiert. Wir fügten zur Lösung von 2,5 g Substanz in 80 ccm Eisessig auf einmal 1,9 g Schwefelsäure und 1,3 g Chromtrioxyd. Die Oxydation verlief fast momentan, wobei die Temperatur 45° erreichte. Nach dem Erkalten wiederholten wir den Zusatz der Schwefelsäure und des Oxydationsmittels, das wieder rasch und fast ganz verbraucht wurde. Die vom Chromsulfat abfiltrierten Lösungen lieferten 6,9 g indifferentes und 5,4 g saures Öl.

Das rohe Keton war dickflüssig und braun gefärbt und besaß den Geruch des Äthers $C_{20}H_{42}O$. Die fraktionierte Destillation im Vakuum, die durch Schäumen sehr erschwert war, gab viel zähen Rückstand und lieferte das Keton nur annähernd rein, wie die Analysen von Vorlauf (I), Hauptfraktion (II) und Nachlauf (III) zeigten.

I. 0,1083 g gaben 0,3058 CO_2 und 0,1253 H_2O.
II. 0,1431 g „ 0,4042 CO_2 „ 0,1664 H_2O.
III. 0,1378 g „ 0,3894 CO_2 „ 0,1548 H_2O.

	Ber. für	Gef.		
	$C_{11}H_{22}O$	I	II	III
C	77,56	77,01	77,03	77,07
H	13,04	12,94	13,01	12,57

Bei wiederholter gründlicher Fraktionierung wurde dann der reinste Anteil des Ketons fast ebenso siedend, wie die zwei homologen Methylketone, aufgefangen.

0,1194 g gaben 0,3392 CO_2 und 0,1395 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{22}O$	Gef.
C	77,56	77,48
H	13,04	13,07

2. *Darstellung aus dem Keton* $C_{15}H_{30}O$ *mit Ozon.*

Nur die sehr kurze Behandlung mit Ozon hat zu einem Produkt von der Zusammensetzung $C_{13}H_{26}O$ geführt. Wenn man überschüssiges Ozon länger auf das Methylketon $C_{15}H_{30}O$ einwirken läßt, so liefern die Peroxyde beim Verkochen mit Wasser Präparate, die mit guter Annäherung der Formel $C_{11}H_{22}O$ entsprechen. Wir haben die Proben von sauerstoffreicherem und -ärmerem Peroxyd verkocht, deren Analysen bei der Beschreibung des ersten Ketons angeführt worden sind. Im Kochwasser war etwas Formaldehyd und reichlich Ameisensäure enthalten, die wir mittelst ihres Silber-, Quecksilber- und Bleisalzes identifizierten. Schwer lösliche Säure trat nur in sehr kleiner Menge auf. Aus 11 g Ausgangsketon gingen 9 g indifferentes Öl hervor, die zum großen Teil bei 168—174° unter 8 mm Druck destillierten. Für die Analysen haben zwei Darstellungen gedient.

I. 0,1789 g gaben 0,5117 CO_2 und 0,2084 H_2O.
II. 0,1489 g „ 0,4260 CO_2 „ 0,1750 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{22}O$	Gef. I	Gef. II
C	77,56	78,01	78,03
H	13,04	13,02	13,14

3. *Beschreibung.*

Das Keton ist ein leicht bewegliches, farbloses Öl von sehr schwachem Geruch, das sich mit den üblichen Solvenzien in jedem Verhältnis mischt. Den Siedepunkt haben wir beim Destillieren einer hinlänglichen Menge sogar um ein Geringes höher als den des Homologen mit

13 Kohlenstoffatomen gefunden, nämlich bei 168—170° unter 8 mm Druck. Bei der Oxydation mit Chromsäure verhält sich das Keton $C_{11}H_{22}O$ genau wie das Keton $C_{13}H_{26}O$.

Semicarbazon $(C_{11}H_{22})N_2H.CO.NH_2$. Aus der methylalkoholischen Lösung der Komponenten wurde das Semicarbazon nur durch starkes Abkühlen abgeschieden in Nädelchen, die den unscharfen Schmelzpunkt 68—72° besaßen und auch bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol und Essigester keinen schärferen gewannen. Das Semicarbazon ist in Holzgeist, Essigester und anderen Solvenzien spielend löslich.

0,0902 g gaben 14,98 ccm Stickgas bei 19° und 722 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{25}ON_3$	Gef.
N	18,49	18,03

Keton $C_9H_{18}O$.

Wir haben mit dem Keton $C_{15}H_{30}O$ die langdauernde Ozonisierung wiederholt durchgeführt. 3 g Keton wurden in Chloroformlösung 2 Stunden d. i. mit 40 Liter Ozon bearbeitet. Nach dem Verkochen des Peroxyds nahmen wir mit dem der Stufe $C_{11}H_{22}O$ entsprechenden Zwischenprodukt genau die gleiche Behandlung abermals vor. So erhielten wir schließlich 1,8 g eines leicht beweglichen Öles von den physikalischen Eigenschaften der schon beschriebenen Methylketone, aber etwas tieferem Siedepunkt, nämlich 168° unter 10 mm Druck. Die Analyse (I) ergab die geänderte Zusammensetzung. Ein damit ganz übereinstimmendes Ketonpräparat vom Siedepunkt etwa 170° unter 14 mm Druck hat die dreimalige Ozonisierung des Ketons $C_{15}H_{30}O$ geliefert, bei welcher die Einwirkung des Ozons in den zwei ersten Phasen kürzer, in der dritten fast ebenso lang ($1^1/_2$ Stunden) gehandhabt wurde. (Analyse II).

I. 0,2348 g gaben 0,6525 CO_2 und 0,2642 H_2O.
II. 0,1774 g „ 0,4936 OO_2 „ 0,2001 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{18}O$	Gef. I	Gef. II
C	75,98	75,79	75,89
H	12,76	12,59	12,61

Das neue Keton destillierte hellgelbgrün und wurde in einigen Wochen farblos; mit den gebräuchlichen organischen Solvenzien war es mischbar, mit alkoholischer Kalilauge reagierte es nicht, bei 720 mm Barometerstand beobachteten wir nach Schleiermacher den Siedepunkt bei 282°, $d_4^0 = 0,836$. Das Semicarbazon bildete sehr leicht lösliche Nädelchen vom Schmelzpunkt 75°.

Gemische der homologen Ketone.

Von den Abbauversuchen durch wiederholte Behandlung mit Ozon oder Chromsäure, oder kombinierte Anwendungen beider Methoden sind hier diejenigen beschrieben worden, die zu wahrscheinlich homogenen Methylketonen geführt haben. Viele andere Versuche

Nr.	Ausgangsmaterial	Oxydationsmethode	Zusammensetzung			Bestandteile
			C	H	O	
1	$C_{15}H_{30}O$	kurz ozonisiert und verkocht, wiederholt	78,26	13,19	8,55	$C_{13}H_{26}O + C_{11}H_{22}O$
2	$C_{15}H_{30}O$	mäßig ozonisiert und verkocht, wiederholt	76,93	12,85	10,22	$C_{11}H_{22}O + C_9H_{18}O$
3	$C_{15}H_{30}O$	lang ozonisiert und verkocht, wiederholt	75,79	12,59	11,62	$C_9H_{18}O$
4	$C_{15}H_{30}O$	sehr lang ozonisiert u. verkocht, wiederholt	74,27	12,30	13,43	$C_9H_{18}O + C_7H_{14}O$
5	$C_{13}H_{26}O$	Chromsäure-Bisulfat (3 At. O)	78,32	13,14	8,54	$C_{13}H_{26}O + C_{11}H_{22}O$
6	$C_{13}H_{26}O$	Chromsäure-Schwefelsäure (2 At. O)	78,27	12,83	8,90	$C_{13}C_{26}O + C_{11}H_{22}O$
7	$C_{13}H_{26}O$	ozonisiert	76,47	12,72	10,81	$C_{11}H_{22}O + C_9H_{18}O$
8	$C_{11}H_{22}O$	Chromsäure-Schwefelsäure (2 At. O)	76,81 77,12	12,47 12,66	10,72 10,22	$C_{11}H_{22}O + C_9H_{18}O$
9	Phytoläther	Chromsäure-Schwefelsäure (5 At. O)	76,80 76,60	12,63 12,52	10,67 10,88	$C_9H_{18}O + C_7H_{14}O$

sind, obwohl sie nur Gemische geliefert haben, wertvoll für die Schlußfolgerung, daß beim Abbau des Phytols die Atomgruppierung der Methylketone immer wieder in gleichartiger Weise auftritt. Wir erhielten Präparate vom gleichen Siedepunkt und ganz gleichem Habitus, Carbonylverbindungen ohne Aldehydeigenschaften, nur dadurch voneinander unterschieden, daß der Sauerstoffgehalt ansteigt, je häufiger und energischer die Oxydation ausgeführt worden ist, Mischungen der Methylketone mit 13, 11, 9 und 7 Kohlenstoffatomen.

B. Carbonsäuren.

Säure $C_{14}H_{28}O_2$.

1. *Bildung aus α-Phytolozonid.*

Beim Verkochen der Phytolozonide wird in einer Ausbeute von etwa $3^1/_2$ Proz. hochmolekulare Säure gebildet, die man durch Ausziehen der ätherischen Lösung des Rohketons mit sehr verdünnter Natronlauge isoliert. Bei der Destillation im Vakuum ließ sie viel wachsartigen Rückstand im Kolben; die Hauptfraktion, zwischen 180 bis 193° unter 9 mm Druck übergehend, zerlegten wir durch erneute Destillation in Fraktionen vom Siedepunkt

182—184°
184—186°
186—189°,

welche wir in der Form ihrer Silbersalze analysiert haben.

I. 0,1090 g gaben 0,0395 Ag.
II. 0,0804 g „ 0,0256 Ag.
III. 0,0640 g „ 0,0207 Ag.

	Ber. für $C_{14}H_{27}O_2Ag$	Gef. I	II	III
Ag	32,19	32,03	31,84	32,34

Die freie Säure war übrigens nicht so rein, wie ihr Silbersalz. Das Rohprodukt aus dem Ozonid hat nämlich Phytensäure enthalten; bei den Destillationen war sie in das tiefer siedende isomere γ-Lacton übergegangen und dieses begleitete die Säure $C_{14}H_{28}O_2$ in den Haupt-

fraktionen. Es ist daher zweckmäßig, die gesättigte Säure bei den Oxydationen des Phytols zu reinigen, indem man die im Rohprodukt enthaltene Phytensäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure nach Fittig lactonisiert und dann Säure und Lacton mit verdünntem Alkali trennt.

2. *Aus Dioxyphytanol.*

Die beschriebene Oxydation des Dioxyphytanols hat neben dem Keton $C_{11}H_{22}O$ ein saures Öl ergeben (5,4 g aus 14,7 g Trioxyphytan). Davon destillierten unter Hinterlassung von viel Unflüchtigem nur 1,9 g zwischen 179—192° (8 mm Druck); bei nochmaligem Destillieren ging die Hauptfraktion zwischen 186—191° als dickes Öl über (Analyse I). Sie stimmte im Siedepunkt, in der Dichte und den übrigen physikalischen Eigenschaften mit der Säure $C_{14}H_{28}O_2$ aus den anderen Darstellungen überein. Auch der Nachlauf (Analyse II) bestand aus der reinen Säure.

I. 0,1163 g gaben 0,3160 CO_2 und 0,1274 H_2O.
II. 0,1779 g „ 0,4819 CO_2 „ 0,1940 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{28}O_2$	Gef. I	Gef. II
C	73,61	74,10	73,88
H	12,37	12,25	12,20

Die Identität der Säure ist durch die Umwandlung der Hauptfraktion in das Silbersalz sichergestellt worden.

Silbersalz.

I. 0,2088 g gaben 0,3844 CO_2 und 0,1542 H_2O
II. 0,2219 g „ 0,0713 Ag.

	Ber. für $C_{14}H_{27}O_2Ag$	Gef. I	Gef. II
C	50,14	50,21	—
H	8,12	8,26	—
Ag	32,19	—	32,13

3. *Aus dem Glykol* $C_{15}H_{30}(OH)_2$.

Das Olefin $C_{15}H_{30}$ läßt sich zur Säure $C_{14}H_{28}O_2$ abbauen durch die Umwandlung seines Dibromides in Glykol und Oxydation desselben mit Chromsäure. Wir

versetzten unter Kühlung und Schütteln die Suspension des Kohlenwasserstoffes in Eisessig mit der molekularen Menge von Brom im gleichen Solvens. Das Bromid fiel sofort als gelbliches Öl zu Boden und wurde ohne weiteres im Eisessig mit Silberacetat (2 Mol.) an der Maschine geschüttelt. Dabei reagierte nur ein Bromatom.

Das *Bromid* aus 1,06 g Olefin lieferte 0,524 g AgBr statt für 1 Mol. berechnet 0,538 g AgBr.

Das *Bromacetylderivat*, ein dickes Öl, analysierten wir nach zweistündigem (Best. I) und nach weiterem 24stündigem Schütteln (Best. II) mit dem Acetat.

I. 0,1552 g gaben 0,3314 CO_2 und 0,1366 H_2O.
II. 0,1430 g „ 0,3087 CO_2 „ 0,1292 H_2O.

	Ber. für	Gef.	
	$C_{17}H_{33}O_2Br$	I	II
C	58,42	58,24	58,87
H	9,52	9,84	10,10

Beim Erwärmen der Monobromverbindung mit überschüssigem Silberacetat in Eisessig auf Wasserbadtemperatur unter Rühren mit der Turbine reagierte auch das zweite Bromatom; sodann verseiften wir das Diacetat mit konz. methylalkoholischer Kalilauge in der Kälte. Das im Vakuum bei 100° vom Lösungsmittel befreite Produkt, ein bräunliches viscöses Öl (7,25 g aus 9 g Kohlenwasserstoff), besitzt nicht die erwartete Zusammensetzung des α-Glykols. Wir schließen aus der Analyse (I und II), daß in der Hauptsache aus 2 Mol. des Glykols durch Austritt von 1 Mol. Wasser ein Äther entstanden ist, ein Diäthylenglykol, nicht etwa ein Gemisch von Glykol und Äthylenoxyd, denn mehrstündiges Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure bewirkt keine Änderung der Zusammensetzung (Analyse III).

I. 0,1659 g gaben 0,4605 CO_2 und 0,1967 H_2O.
II. 0,1316 g „ 0,3671 CO_2 „ 0,1564 H_2O.
III. 0,1506 g „ 0,4199 CO_3 „ 0,1757 H_2O.

	Ber. für		Gef.		
	$C_{30}H_{62}O_3$	[$C_{15}H_{32}O_2$]	I	II	III
C	76,52	73,69	75,70	76,08	76,04
H	13,28	13,21	13,25	13,29	13,05

Diese Verbindung ist ohne weitere Reinigung mit Erfolg für die Oxydation verwendet worden. Auf Portionen von 3 g ließen wir in Eisessiglösung 3,75 g Schwefelsäure und 2,5 g Chromtrioxyd (d. i. 3 At. Sauerstoff) einwirken. Nach eintägigem Stehen war die Chromsäure nicht verbraucht, wir führten dann die Reaktion durch 5stündiges Erwärmen im Wasserbad zu Ende. Bei der üblichen Trennung in sauren und indifferenten Bestandteil isolierten wir nur 0,85 g Säure und mehr, nämlich 1,48 g, von einem Zwischenprodukt, das um 2 At. Wasserstoff ärmer war, als das Glykol $C_{15}H_{30}(OH)_2$. Das indifferente Öl wurde bei zwei Versuchen für die Analyse im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

I. 0,0953 g gaben 0,2599 CO_2 und 0,1043 H_2O.
II. 0,1018 g „ 0,2772 CO_2 „ 0,1128 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{30}O_2$	Gef. I	Gef. II
C	74,38	74,38	74,26
H	12,39	12,24	12,40

Diese Carbonylverbindung mußte bei weiterer Oxydation noch mehr von der gleichen Säure liefern, die in der ersten Phase erhalten worden war. Zu diesem Ende lösten wir 1,91 g Zwischenprodukt in 100 ccm Eisessig und oxydierten unter Zusatz von 1,58 g Schwefelsäure mit 1,05 g Chromtrioxyd bei Wasserbadtemperatur. So entstanden noch 0,68 g von der Säure. Die Hauptfraktion destillierte zwischen 181—191° unter 7,5 mm Druck; der Vorlauf enthielt stechend riechende niedrigere Fettsäuren.

0,1319 g gaben 0,3572 CO_2 und 0,1511 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{28}O_2$	Gef.
C	73,61	73,85
H	12,37	12,81

Silbersalz.

I. 0,1044 g gaben 0,1909 CO_2 und 0,0782 H_2O.
II. 0,1423 g „ 0,2606 CO_2 „ 0,1057 H_2O.
III. 0,2000 g „ 0,0648 Ag.

	Ber. für $C_{14}H_{27}O_2Ag$	Gef. I	II	III
C	50,14	49,87	49,94	—
H	8,12	8,38	8,31	—
Ag	32,19	—	—	32,40

4. *Darstellung aus dem Ozonid des Olefins* $C_{15}H_{30}$.

Das Ozonid des Kohlenwasserstoffs wird schwieriger hydrolysiert, als das des Phytols; es gab nach 3stündigem Kochen noch kräftige Reaktion auf Jodkalium und war erst nach 5 Stunden vollständig gespalten. Das Ozonid aus 34 g des Olefins gab beim Verkochen 10 g Säure neben 18 g eines indifferenten Öles von der Zusammensetzung $C_9H_{17}CO_2C_{10}H_{21}$, das bei der Säure $C_{10}H_{20}O_2$ besprochen wird. Bei einer Darstellung analysierten wir den unter 8,5 mm Druck bei 179—184° übergegangenen Vorlauf (Best. I), sowie die darauffolgende Hauptfraktion (Best. II), bei einem anderen Versuche teilten wir das Destillat in drei Fraktionen, nämlich bei 8 mm 181 bis 184° (Analyse III), 184—188° (IV), 188—190° (V).

I. 0,0984 g gaben 0,2684 CO_2 und 0,1133 H_2O.
II. 0,1383 g „ 0,3746 CO_2 „ 0,1538 H_2O.
III. 0,1056 g „ 0,2799 CO_2 „ 0,1172 H_2O.
IV. 0,2381 g „ 0,6486 CO_2 „ 0,2674 H_2O.
V. 0,1506 g „ 0,4073 CO_2 „ 0,1677 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{28}O_2$	Gef. I	II	III	IV	V
C	73,61	74,29	73,87	73,97	74,29	73,77
H	12,37	12,78	12,42	12,70	12,57	12,46

Die Analysenwerte würden nicht entscheiden zwischen der Säure $C_{14}H_{28}O_2$ und dem Homologen $C_{15}H_{30}O_2$, für welches berechnet ist C 74,31, H 12,49. Aber die Zusammensetzung des aus den Fraktionen für die Analysen II, IV und V dargestellten *Silbersalzes* war für die Identität der Säure mit 14 Kohlenstoffatomen beweisend.

I. 0,1769 g gaben 0,3320 CO_2 und 0,1324 H_2O.
II. 0,1645 g „ 0,0531 Ag.
III. 0,1594 g „ 0,0507 Ag.
IV. 0,3209 g „ 0,1047 Ag.

	Ber. für $C_{14}H_{27}O_2Ag$	Gef. I	II	III	IV
C	50,14	49,64	—	—	—
H	8,12	8,37	—	—	—
Ag	32,19	—	32,27	31,80	32,62

5. *Beschreibung.*

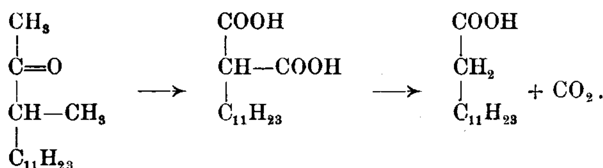
Die Säure $C_{14}H_{28}O_2$ stellt in reinem Zustand ein farbloses, ziemlich dickes Öl dar. Sie siedet unter 8 bis 9 mm Druck bei 186—188°; $d_4^0 = 0{,}887$, $d_4^{20} = 0{,}870$. Mit Holzgeist, Eisessig, Petroläther und anderen organischen Solvenzien ist sie mischbar. Die Säure ist gegen Permanganat in Eisessig momentan beständig, aber sie reduziert es allmählich, gegen Brom erweist sie sich ganz gesättigt. Von Chromtrioxyd in Eisessig-Schwefelsäure wird sie träge oxydiert zum Keton $C_{13}H_{26}O$ und der nachstehenden Säure mit 12 Kohlenstoffatomen.

Das *Silbersalz* fällt aus der neutralisierten alkoholischen Lösung der Säure auf Zusatz von alkoholischem Silbernitrat krystallinisch aus. Es ist in den Alkoholen und Petroläther nicht löslich und nur spurenweise löslich in Äther. Erwärmt man ein wenig von dem Silbersalz mit Benzol, so löst es sich mit etwas bräunlicher Farbe, aber bei weiterem Erhitzen scheidet es sich als Gallerte wieder vollständig aus. Das Salz schmilzt unter Braunfärbung unscharf bei 186—188°.

Säuren $C_{13}H_{26}O_2$ (?) und $C_{12}H_{24}O_2$.

Bei dem Abbau des Phytols sind wir außer den zwei reinen Säuren $C_{14}H_{28}O_2$ und $C_{10}H_{20}O_2$ auch nicht homogenen sauren Ölen von der Zusammensetzung $C_{13}H_{26}O_2$ bis $C_{11}H_{22}O_2$ begegnet. Obwohl nur Nebenprodukte, sind sie von Interesse für den Nachweis, daß unserer Reihe von Methylketonen analog eine Reihe homologer Säuren von sehr ähnlichen Eigenschaften auftritt. Die Säure $C_{12}H_{24}O_2$ ist das zu erwartende Zwischenglied für die zwei genau untersuchten Säuren mit 14 und 10 Kohlenstoffatomen, die Säure $C_{13}H_{26}O_2$ hingegen kann aus den

Methylketonen $C_{15}H_{30}O$ und der Säure $C_{14}H_{28}O_2$ nur hervorgehen durch intermediäre Bildung einer Malonsäure nach dem Schema:



Beim Verkochen des Peroxyds aus 15 g Keton $C_{15}H_{30}O$ erhielten wir 1,1 g Säure vom Siedep. 182—183° (9 mm). Gleichviel ob die Behandlung mit Ozon mehr oder weniger lang ausgeführt worden, entsprach die Zusammensetzung

C 72,75, 72,62 H 12,21, 12,31

der Formel $C_{13}H_{26}O_2$, für die sich berechnet C 72,82, H 12,24. Nach der Untersuchung des Silbersalzes war diese Säure nicht einheitlich.

Ein ebenso zusammengesetztes Produkt (C 72,69 und H 12,21) lieferte die Oxydation von Phytansäure. Wir oxydierten 1,8 g in Eisessig-Schwefelsäure mit 1,55 g Chromtrioxyd ohne zu erhitzen. Die gebildete Säure (1,14 g) destillierte bei etwa 176° (9 mm).

Aus der Säure $C_{14}H_{28}O_2$ (5,1 g) entstand bei derselben Behandlung mit Chromsäure und zwar bei zweimaliger Oxydation die *Säure* $C_{12}H_{24}O_2$ (2,5 g), welcher wahrscheinlich noch etwas unveränderte Ausgangssäure beigemischt war. Das Produkt destillierte unter 9 mm Druck bei 186—189° als dickes, mit den üblichen Lösungsmitteln mischbares Öl, das gegen Permanganat die gleiche Beständigkeit zeigte wie Phytansäure. Das Silbersalz stimmte in seiner Löslichkeit mit dem Salz $C_{14}H_{27}O_2Ag$ überein.

0,1477 g gaben 0,3900 CO_2 und 0,1600 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{24}O_2$	Gef.
C	71,93	72,01
H	12,09	12,12

Silbersalz.

0,1415 g gaben 0,2489 CO_2 und 0,0996 H_2O.
0,2158 g „ 0,0728 Ag.

	Ber. für $C_{12}H_{23}O_2Ag$	Gef.
C	46,90	47,97
H	7,55	7,87
Ag	35,13	34,52

Nach der entgegengesetzten Seite, also mit einer niedrigeren Säure, verunreinigt war das Produkt der Oxydation des Methylketons $C_{13}H_{26}O$. Dieses lieferte zum Unterschied vom Keton $C_{15}H_{30}O$ mit Chromsäure-Schwefelsäure-Eisessig nicht die Säure $C_{10}H_{20}O_2$, sondern ein bei etwa 175° (11 mm) destillierendes Öl, das annähernd gemäß der Formel $C_{12}H_{24}O_2$ zusammengesetzt war.

0,1769 g gaben 0,4620 CO_2 und 0,1880 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{24}O_2$	Gef.
C	71,93	71,23
H	12,09	11,99

Säure $C_{10}H_{20}O_2$.

1. *Aus Keton* $C_{15}H_{30}O$.

Die Oxydation des Ketons $C_{15}H_{30}O$ in Eisessig mit Chromtrioxyd-Schwefelsäure ist S. 129 als Methode für die Gewinnung des Ketons $C_{13}H_{26}O$ beschrieben worden. Dabei entsteht die Säure $C_{10}H_{20}O_2$ als Nebenprodukt, das durch Waschen mit sehr verdünnter Lauge der ätherischen Lösung des Ketons entzogen wird, und zwar beträgt die Ausbeute in rohem Zustand zwischen 20 und 25 Proz. vom angewandten Keton, d. i. 26—33 Proz. der Theorie. Bei drei Versuchen lag die Säure schon nach einmaligem Destillieren analysenrein vor.

I. 0,1251 g gaben 0,3210 CO_2 und 0,1305 H_2O.
II. 0,1302 g „ 0,3343 CO_2 „ 0,1338 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{20}O_2$	Gef. I	Gef. II
C	69,70	69,98	70,02
H	11,71	11,67	11,50

Obwohl die Säure nur noch das halbe Kohlenstoffgerüst des Phytols enthält, erinnert sie in ihrem Habitus stark an das Phytol. Sie ist ein dickes, farbloses und geruchloses Öl, das sich mit den üblichen organischen Lösungsmitteln in jedem Verhältnis mischt. Sie siedet unter 11 mm Druck bei 155—158° (Quecksilber im Dampf) und zeigt bei 722 mm Barometerstand nach Schleiermacher den Siedep. 261°.

$d_4^0 = 0,956$, $d_4^{20} = 0,936$; $n_D^{20} = 1,45205$. Molrefr. gef. 49,55, ber. 49,84.

In alkoholischer Lösung rötet die Säure Lackmus stark. Sie entfärbt Brom und ist gegen Permanganat in Eisessig kurze Zeit beständig, dann erfolgt langsam Farbenumschlag.

Silbersalz, $C_{10}H_{19}O_2Ag$. Das Natriumsalz gibt in alkoholischer Lösung mit Silbernitrat eine weiße krystallinische Fällung, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Mit Benzol entsteht eine kolloidale Lösung, ebenso wie bei dem Salz der Säure $C_{14}H_{28}O_2$ Das Silbersalz besitzt keinen Schmelzpunkt, es verkohlt beim Erhitzen.

I. 0,1678 g gaben 0,2637 CO_2 und 0,0996 H_2O.
II. 0,2008 g „ 0,0774 Ag.

	Ber. für $C_{10}H_{19}O_2Ag$	Gef. I	Gef. II
C	43,01	42,86	—
H	6,86	6,64	—
Ag	38,6	—	38,55

Leitfähigkeit.

Die Untersuchung der Leitfähigkeit der hier beschriebenen Säuren wird erschwert durch ihre sehr geringe Löslichkeit.

Herr Professor Bredig hatte die Freundlichkeit, die Prüfung von Herrn Assistenten Dr. Braune ausführen zu lassen und uns die folgenden Angaben zur Verfügung zu stellen. Wir danken beiden Herren bestens für die Ausführung der Untersuchung.

Die Leitfähigkeiten lassen sich mit einfachen Mitteln nicht genauer als auf etwa 2 Proz. messen. Die spezifische Leitfähigkeit des Lösungsmittels betrug $0{,}5-1.10^{-6}$ und wurde nicht abgezogen. Der angegebene Prozentgehalt bedeutet Gewichtsprozente Alkohol.

Säure $C_{10}H_{20}O_2$.

0,1710 g gelöst in 50 ccm = 45,48 g Alkohol von 50 Proz.

v in Litern	Λ
50,3	0,684
100,6	0,950
201,2	1,31

Die zwei Säuren mit 20 Kohlenstoffatomen lösten sich erst in einer Mischung von 100 ccm 50 prozentigen und 50 ccm absoluten Alkohols. Das Lösungsmittel bestand dann aus 84,90 g Alkohol und 45,43 g Wasser und war in bezug auf Alkohol 65,2 prozentig.

Phytansäure $C_{20}H_{40}O_2$.

0,4156 g gelöst in 150 ccm.

v	Λ
112	0,544
224	0,814

Δ^2-Phytensäure $C_{20}H_{38}O_2$.

0,3040 g gelöst in 150 ccm.

v	Λ
153	0,749
306	1,09

Essigsäure zum Vergleich.

v	Λ
50	0,452
100	0,708

Die Δ^2-Säure übertrifft also, wie zu erwarten war, die Phytansäure in der Leitfähigkeit.

2. *Bildung aus dem Olefin* $C_{15}H_{30}$.

Die Hydrolyse des Ozonids aus $C_{15}H_{30}$ lieferte neben der Säure $C_{14}H_{28}O_2$ ein indifferentes Spaltungsprodukt (18 g aus 34 g Olefin), das keine Aldehyd- und Keton-

reaktionen zeigte. Es destillierte zunächst in sehr weiten Grenzen. beim Fraktionieren haben wir von einem Kohlenwasserstoff, der im Vorlauf enthalten war, den Hauptbestandteil des indifferenten Produktes abgetrennt als ein ziemlich dünnflüssiges, geruchloses Öl, das sich mit den organischen Lösungsmitteln mischte; nach dem Destillieren war es hellgrünlich, beim Stehen entfärbte es sich. Die Analyse I ist mit einmal fraktionierter, unter 8 mm Druck zwischen 170—184° übergegangener Substanz, die Bestimmungen II und III mit zweimal fraktioniertem Destillat vom Siedep. 175—176° bei 11 mm Druck ($d_4^0 = 0,889$; $d_4^{20} = 0,808$) und zwar aus zwei Darstellungen ausgeführt worden.

I. 0,1921 g gaben 0,5357 CO_2 und 0,2195 H_2O.
II. 0,1651 g „ 0,4647 CO_2 „ 0,1888 H_2O.
III. 0,1969 g „ 0,5515 CO_2 „ 0,2294 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{40}O_2$	Gef. I	II	III
C	76,84	76,05	76,59	76,39
H	12,91	12,77	12,79	13,03

Die Substanz, die in ihren Eigenschaften an die Methylketone erinnert, besitzt hiernach die gleiche Zusammensetzung wie Phytansäure. Sie ist ein Säureester und wird beim Stehen mit konzentrierter methylalkoholischer Kalilauge in der Kälte verseift. Wir extrahierten, ohne mit Wasser zu verdünnen, aus dem Verseifungsprodukt den alkoholischen Bestandteil mit Äther und verjagten das Lösungsmittel quantitativ im Vakuum, um das gebildete indifferente Öl ohne weitere Reinigung zu analysieren. Es entsprach genau der Formel $C_{10}H_{22}O$.

0,1198 g gaben 0,3317 CO_2 und 0,1487 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{22}O$	Gef.
C	75,86	75,51
H	14,02	13,89

Aus der Zusammensetzung des Esters und dieses Alkohols ergibt sich, daß auch die saure Komponente 10 Kohlenstoffatome enthält. Dieses hat sich bei der Analyse des durch Ansäuern und Ausäthern nach der

Verseifung isolierten sauren Öles mit genügender Annäherung bestätigt.

0,1298 g gaben 0,3289 CO_2 und 0,1405 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{20}O_2$	Gef.
C	9,70	69,10
H	11,71	12,11

Der Ester ist also wahrscheinlich aus der beschriebenen Säure $C_{10}H_{20}O_2$ mit dem entsprechenden primären Alkohol zusammengesetzt.

Anhang: Zur fraktionierten Destillation im Vakuum.

Bei der Fraktionierung im Vakuum arbeiteten wir lange mit einer Kombination von Wurtz- und Claisen-

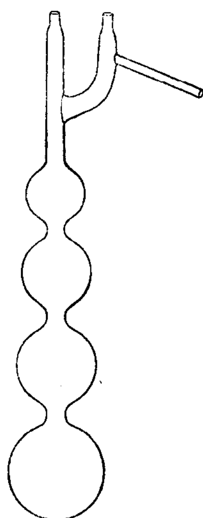


Fig. 1.

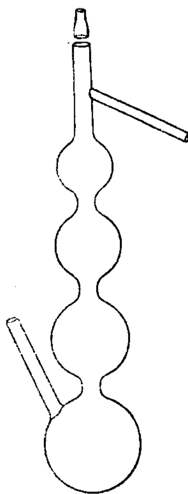


Fig. 2.

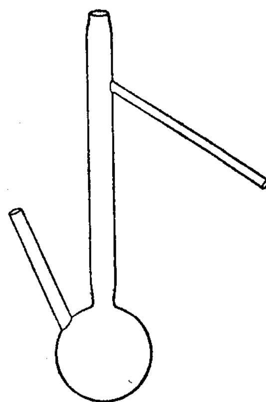


Fig. 3.

Kolben (Fig. 1), aber dann haben wir viel wirksamere Fraktionierkolben erprobt, welche die Besonderheiten des Wurtzschen Kugelaufsatzes und der Hempelschen Glasperlenkolonne vereinigen. Eine ähnliche Kombination hat bereits A. Michael[1]) empfohlen. Er verwendet

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 4059 (1901).

Wurtzsche Fraktionierkolben, auf deren Boden ein oben verjüngtes Glasrohr als Träger einer Hempelschen Säule steht. Die Kapillare wird in den Stopfen neben dem Thermometer eingesetzt und geht durch den Perlenaufsatz.

Wir ziehen eine abgeänderte Form von Destillationskolben vor (Fig. 2). Die Kapillare führen wir durch ein seitliches Ansatzrohr direkt in die unterste Kugel ein und ersetzen außerdem, um das Bespülen des Kautschuks zu verhüten, den Stopfen durch einen kleinen eingeschliffenen Helm. Die Perlen, oder besser die prismatischen Glasröhrchen schichten wir nicht auf eine Glasröhre als Unterlage, sondern wir machen noch von der Vorrichtung des Linnemannschen Aufsatzes Gebrauch und führen an die verjüngten Stellen, meistens zwei bis drei, je nach der Zahl der Kugeln, Netze von Platin-, Silber- oder gewöhnlich Nickeldraht ein.

Wir finden diese Kolben namentlich für Substanzen geeignet, die nicht höher als etwa 170° im Vakuum sieden. Bei der Trennung von niedrig- und hochsiedenden Verbindungen unterbricht man zweckmäßig, sobald die letztere rein übergeht, die Destillation und spült den Rückstand in einen einfachen Kolben.

Ohne seitliches Einführungsrohr für die Kapillare verwenden wir die nämliche Fraktionierungsmethode für die Destillation unter gewöhnlichem Druck.

Die Anwendung der Kolben ist auf Substanzen beschränkt, die Überhitzen vertragen. Bei viscösen Stoffen staut sich die Flüssigkeit zuweilen in einer mittleren Kugel, so daß man das Erhitzen jeweils unterbrechen muß. Für solche Öle eignet sich ein Fraktionskolben mit Hempelscher Säule (Fig. 3); die Glasröhrchen liegen auf einem Netz, die Kapillare geht durch ein Ansatzrohr direkt in die Kugel.

Die Wirkung unserer Wurtz-Hempel-Kolben, die sehr leicht verstärkt oder vermindert werden kann, ist schon bei einmaliger Destillation ausgezeichnet, wie die folgenden Beispiele zeigen.

1. Benzoesäureester (Siedep. 88,5—89,5° unter 10 mm Druck) und Phthalsäureester (Siedep. 157° unter 10 mm Druck) (Fig. 4).

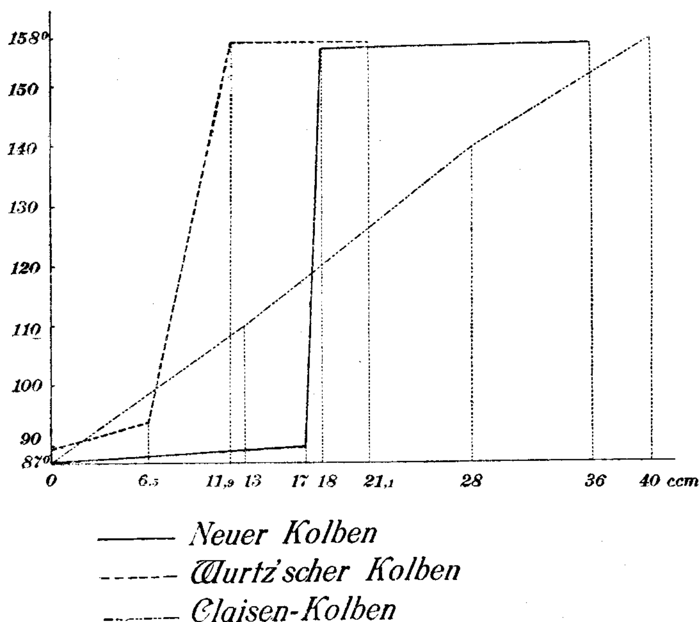


Fig. 4.

a) Claisen-Kolben (Ablaufrohr mittelhoch).

Je 20 ccm Ester. Druck 11,5 mm. Dauer 1 Stunde.

Bad 110—135°	Siedep. 87—110°	13 ccm
135—160°	110—140°	15 „
160—220°	140—158°	12 „

b) Wurtz-Kolben mit vier Kugeln.

Je 11 ccm Ester. Druck 10 mm. Dauer 1 ³/₄ Stunden.

Bad 130—148°	Siedep. 89—94°	6,5 ccm
148—208°	94—157°	5,4 „
über 208°	157°	9,2 „

c) Der neue Kolben, vier Kugeln mit Glasprismen.

Je 18 ccm Ester. Druck 10 mm. Dauer 2 ³/₄ Stunden.

Bad 180—260°	Siedep. 87—90°	17 ccm
260—310°	90—156,5°	1 „
	157°	18 „

(Die letzte Fraktion aus gewöhnlichem Kolben)

2. Zimtsäureester (Siedep. 138,5° unter 10 mm Druck) und Phthalsäureester.
   Der neue Kolben mit Glasprismen.

Je 20 g Ester. Druck 10 mm. Dauer $2^3/_4$ Stunden.

Siedep.	136—140°	18,3 g
	140—154°	7,7 g
	über 154°	14,0 g

3. Cetylalkohol (Siedep. 174—175° unter 10 mm Druck) und Ölsäureester (Siedep. 191,5° unter 10 mm Druck).
   Der neue Kolben, drei Kugeln mit Glasprismen.

Je 20 g Substanz. Druck 10 mm. Dauer 3 Stunden.

Bad 220—240°	Siedep.	173—177°	14 g
240—260°		177—190°	15 g
260—330°		190—192°	11 g

(Geschlossen den 11. Dezember 1910.)

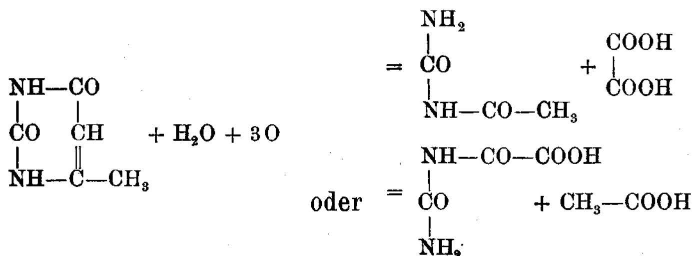
Mitteilungen aus dem organisch-chemischen Laboratorium der technischen Hochschule Hannover von Robert Behrend.

I. Über die Oxydation des Methyluracils;

von *Robert Behrend* und *Karl Struve*.

(Eingelaufen am 4. November 1910.)

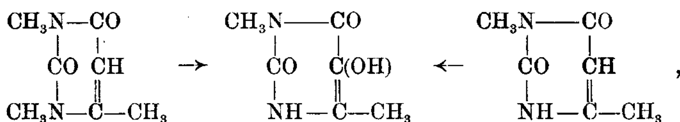
Den Anlaß zu der vorliegenden Arbeit gaben die Beobachtungen, die Denicke[1]) bei der Oxydation der Harnsäure mit Ferricyankalium in ammoniakalischer Lösung machte. Er erhielt unter Ammoniakanlagerung und Abspaltung von Kohlensäure Iminoallantoin und andere sehr stickstoffreiche Körper. Um womöglich einen Einblick in den Mechanismus des Oxydationsvorganges zu erhalten, sollte ein einfacheres Harnstoffderivat unter denselben Bedingungen oxydiert werden. Hierzu schien das leicht zugängliche Methyluracil um so mehr geeignet zu sein, als dessen Verhalten gegen andere Oxydationsmittel schon eingehend untersucht ist. Bei der Oxydation in alkalischer oder neutraler Lösung mit Kaliumpermanganat wird das Methyluracil stets an der Stelle der Doppelbindung angegriffen, so daß als Endprodukte Acetylharnstoff und Oxalsäure, oder Essigsäure und Oxalursäure, oder Derivate dieser Körper entstehen.[2])



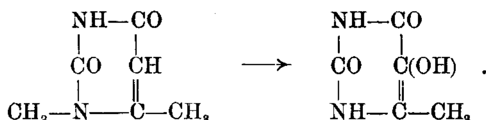
[1]) Diese Annalen **349**, 269 (1906).

[2]) Vgl. Behrend und Dietrich, diese Annalen **309**, 260 (1899). Behrend und Grünewald, diese Annalen **323**, 178 (1902).

Nur bei den am Stickstoff alkylierten Methyluracilen wird zuweilen auch ein an Stickstoff gebundenes Alkyl, und zwar das in α-Stellung befindliche, wegoxydiert, während das in β-Stellung befindliche nicht angegriffen wird. Es entsteht z. B. aus Trimethyluracil und β-Dimethyluracil dasselbe Oxy-β-dimethyluracil[1])

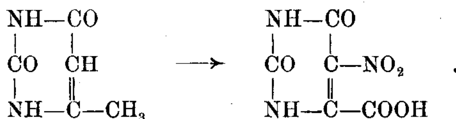


während α-Dimethyluracil Oxymethyluracil gibt[2])



Das an Kohlenstoff gebundene Methyl wird unter diesen Umständen niemals angegriffen, sondern stets in letzter Linie als Essigsäure abgespalten.

Im Gegensatz dazu läßt Salpetersäure die Doppelbindung unangegriffen, oxydiert aber das Methyl des Methyluracils zu Carboxyl.[3])



Man hätte nun erwarten sollen, daß auch bei der Oxydation mit Ferricyankalium in ammoniakalischer Lösung, ähnlich wie bei der Harnsäure, die bei Gegenwart von Alkali so empfindliche Doppelbindung des

Behrend und Fricke, diese Annalen **327**, 253 (1903). Osten, diese Annalen **343**, 133 (1905). Hufschmidt, diese Annalen **343**, 155 (1905). Hoebel, diese Annalen, **353**, 242 (1907). Offe, diese Annalen **353**, 267 (1907).

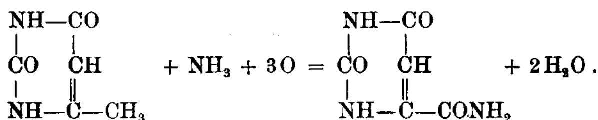
[1]) Behrend und Fricke a. a. O. Hufschmidt a. a. O.

[2]) Hufschmidt a. a. O.

[3]) Vgl. Behrend, diese Annalen **229**, 32 (1885). Köhler, diese Annalen **236**, 41 (1886). Behrend und Thurm, diese Annalen **323**, 160 (1902).

Methyluracils den alleinigen Angriffspunkt des Oxydationsmittels bilden würde.

Diese Voraussetzung erwies sich jedoch als irrig; vielmehr wurde in diesem Falle das Methyl oxydiert, und zwar entstand nicht Uracilcarbonsäure, sondern das Amid derselben.



Die direkte Oxydation eines Methyls zu $CONH_2$ wurde unseres Wissens noch nicht beobachtet, ist hier aber ganz zweifellos eingetreten.

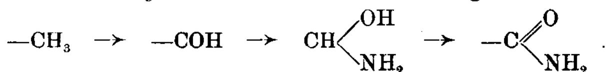
Das Vorliegen des Amids wurde durch Verseifung zu der freien Säure, welche sich mit synthetisch hergestellter identisch erwies, sichergestellt.

Die Säure konnte ferner durch Nitrierung in die charakteristische Nitrouracilcarbonsäure übergeführt werden.

Eine sichere Deutung des merkwürdigen Reaktionsverlaufes kann vorderhand nicht gegeben werden.

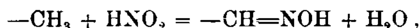
Gegen die an sich sehr unwahrscheinliche Annahme, daß zuerst die freie Carbonsäure entstanden und durch Ammoniak in das Amid übergeführt sein könnte, spricht die Tatsache, daß das uracilcarbonsaure Ammon erst bei 240° unter Ammoniakabspaltung und Bildung von Uracilcarbonsäure verändert wird. Das Amid entsteht hierbei nicht.

Möglicherweise entsteht zunächst ein Aldehyd, der bei Gegenwart von Ammoniak in Aldehydammoniak und dann durch Oxydation in das Amid übergeht:



Ein vorläufiger Versuch, Aldehydammoniak mit Ferricyankalium zu Acetamid zu oxydieren, schlug allerdings fehl. Doch sollen noch weitere Versuche in dieser Richtung angestellt werden.

Da bei der Reaktion stets ein erheblicher Teil des Ammoniaks zu Stickstoff oxydiert wird, könnte man auch daran denken, daß intermediär entstehende salpetrige Säure zunächst ein Aldoxim erzeugt



$$-CH_3 + HNO_2 = -CH{=}NOH + H_2O\,,$$

welches sich entweder direkt zum Amid umlagern, oder nach Umwandlung in den Aldehyd das Amid bilden könnte.

Daß salpetrige Säure in der Tat das Methyl des Methyluracils unter Umständen leicht angreift, geht daraus hervor, daß Aminomethyluracil durch salpetrige Säure glatt in Diazoisonitrosomethyluracil übergeführt wird.[1])

Dieser Annahme steht aber entgegen, daß sowohl die Umlagerung des Oxims in das Amid, als auch der Übergang in den Aldehyd in stark ammoniakalischer Lösung ohne Analogie dastehen würde.

Die erste Deutung bleibt daher wahrscheinlicher, um so mehr, als zur Erklärung der Angreifbarkeit des Methyls die Annahme der Bildung von salpetriger Säure nicht nötig ist. Oxydiert man nämlich mit Ferricyankalium bei Gegenwart von Kali, statt Ammoniak, so erhält man Uracilcarbonsäure statt des Amids. Der Angriffspunkt ist also lediglich durch das Oxydationsmittel bedingt; Kaliumpermanganat greift die Doppelbindung, Ferricyankalium dagegen das Methyl an. Ein Grund für diesen Unterschied läßt sich zurzeit nicht angeben.

Ob die Oxydation nicht zum Teil auch nach anderer Richtung verläuft, konnte nicht festgestellt werden, doch ist dies keineswegs ausgeschlossen. Die Ausbeute an Uracilcarbonsäureamid ist stets nur klein, und bei Anwendung der zu seiner Bildung nötigen Menge Sauerstoff bleibt viel Methyluracil unangegriffen; es gelang aber nicht, andere Oxydationsprodukte aus den großen Mengen von Ferrocyankalium herauszuarbeiten.

---

[1]) Behrend, diese Annalen **245**, 213 (1888).

Experimenteller Teil.

Oxydation von Methyluracil bei Gegenwart von Ammoniak.

In einem mit Steigrohr versehenen Kolben werden 5 g Methyluracil, 60 ccm 24 prozentiges Ammoniak, 120 ccm Wasser und 78 g Ferricyankalium (= 3 At. O) 5—6 Stunden auf 50—60° erhitzt. An Stelle des Ferricyankaliums, welches in Lösung geht, scheidet sich Ferrocyankaliumammonium in kleinen Blättchen ab. Die Reaktion ist beendet, wenn ein Tropfen der Lösung beim Eindunsten keine Krystalle von Ferricyankalium mehr abscheidet. Vorteilhaft bringt man jetzt durch Erwärmen alles in Lösung, beim langsamen Abkühlen scheidet sich das Ferrocyanid in großen, leicht filtrierbaren Krystallen ab. Man wäscht mit etwa 10 ccm Ammoniak und erwärmt unter Ersatz des verdampfenden Wassers das grünlichbraune Filtrat auf dem Wasserbade gelinde, bis das Ammoniak verschwunden und Blausäure zu riechen ist. Die durch abgeschiedene Cyanverbindungen graugrün gefärbte Lösung wird heiß filtriert.

Nach 1—2 Tagen werden die ausgeschiedenen Krystallkrusten abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen und aus etwa 40 Tln. siedenden Wassers umkrystallisiert. Meist scheidet sich schon während des Filtrierens ein voluminöser aus winzigen Oktaedern bestehender Schlamm ab, der durch nochmaliges Filtrieren vor dem völligen Erkalten entfernt werden kann. Seine Menge ist stets sehr gering.

Aus dem Filtrate krystallisiert Methyluracil in Nadeln, Oktaedern oder bis zentimeterlangen prismatischen Gebilden, die sich bei 280—290° unter Braunfärbung zersetzen und mit Brom und Wasser das charakteristische Dibromoxymethyluracil geben. Die Oktaeder wurden analysiert.

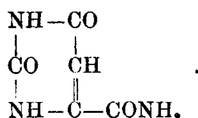
0,1365 g gaben 0,2376 CO_2 und 0,0594 H_2O.
0,1624 g „ 30,4 ccm Stickgas bei 9,5° und 756 mm Druck.

	Ber. für $C_5H_6N_2O_2$	Gef.
C	47,56	47,47
H	4,80	4,84
N	22,28	22,25

Es kam häufig vor, daß die Oktaeder nach einigen Tagen aus der Lösung verschwunden waren. An ihrer Stelle hatten sich Nadeln, die einzige bislang im hiesigen Laboratorium beobachtete Krystallform des Methyluracils, abgeschieden. Andererseits fiel das Methyluracil zuweilen auch bei wiederholtem Umkrystallisieren aus reinem Wasser immer wieder in derben oktaedrischen oder prismatischen Krystallen aus. Da der voluminöse Körper ein steter Begleiter der Krystalle war, wurde reines Methyluracil unter Zusatz dieses Körpers aus Wasser krystallisiert, doch schied es sich stets in der gewöhnlichen Form feiner Nädelchen aus. Ebensowenig gelang es, durch Umkrystallisieren von reinem Methyluracil aus Wasser unter Zusatz von Ferrocyankalium oder Cyankalium oder durch Abdunsten des Ammoniaks aus einer ammoniakalischen Lösung von Methyluracil bei Gegenwart jener Stoffe die derben Krystalle zu erhalten. Zuweilen wurden allerdings auch beim Umkrystallisieren von Methyluracil aus reinem Wasser kleine Mengen mikroskopischer Oktaeder neben den gewöhnlichen Nadeln beobachtet, doch waren sie stets nach einem Tage wieder verschwunden.

Man versäume nicht, das rohe Methyluracil auf vollständige Löslichkeit in kalter 10 prozentiger Kalilauge zu prüfen; falls sich hier schon Uracilcarbonsäureamid abgeschieden haben sollte, bleibt es als schwerlösliche Kaliumverbindung zurück (siehe weiter unten).

Uracilcarbonsäureamid,



Im Verlaufe einer Woche, häufig auch erst nach längerer Zeit, scheidet sich aus der Blutlaugensalz-

lösung, besonders beim Reiben der Gefäßwandungen, eine weitere Menge von Krystallen ab. Sie werden erst dann abfiltriert, wenn eine von den ausgeschiedenen Krusten befreite Stelle der Glaswandung dauernd blank bleibt.

Die Krystalle werden in etwa 40 Tln. siedenden Wassers gelöst. Beim Erkalten fallen neben Methyluracil und Spuren des voluminösen Niederschlages vorwiegend lanzettförmige Blättchen von Uracilcarbonsäureamid aus. Zur Trennung vom Methyluracil wird die in kaltem Wasser schwer lösliche Kaliumverbindung des Amids hergestellt. Die Substanz wird — wenn sich das Methyluracil in derben Krystallen abgeschieden hat, nach vorherigem Zerreiben — mit der 5—6 fachen Menge 10 prozentiger Kalilauge bei Zimmertemperatur 5—10 Minuten lang gut durchgerührt, wobei das Methyluracil in Lösung geht. Das in sehr feinpulveriger Form zurückbleibende Kaliumuracilcarbonsäureamid wird scharf abgesaugt, mit wenig Wasser gedeckt und aus heißem Wasser umkrystallisiert.

Der Körper löst sich in etwa 12 Tln. heißen Wassers, beim Erkalten scheiden sich ungefähr 90 Proz. wieder aus. Die gut ausgebildeten Krystalle besitzen nahezu Trapezform, doch sind auch die beim Trapez parallelen Kanten schwach gegeneinander geneigt. Eine der beiden anderen Kanten ist schwach gekrümmt. Die Auslöschungsrichtung des polarisierten Lichtes bildet mit einer der nahezu parallelen Kanten einen Winkel von etwa 20°.

Befeuchtetes rotes Lackmuspapier wird durch die Substanz gebläut. Die Verbindung enthält 2 Mol. Krystallwasser, die langsam schon über Schwefelsäure fortgehen.

I. 0,2135 g (lufttrocken) verloren in 8 Tagen über Schwefelsäure 0,0323 g und bei 120° noch 0,0013 g, im ganzen 0,0336 g = 15,74 Proz.

II. 0,2330 g verloren bei 120° 0,0363 H_2O = 15,58 Proz.
Ber. für $C_5H_4N_3O_3.K + 2H_2O$: H_2O = 15,71 Proz.

I. 0,1301 g (bei 120°) getrocknet gaben 0,0583 K_2SO_4 = 20,13 Proz. K.

II. 0,1896 g gaben 0,0844 K_2SO_4 = 19,99 Proz. K.

Ber. für $C_5H_4N_3O_3$.K: K = 20,23 Proz.

Aus der Lösung der Kaliumverbindung in 50 Tln. warmen Wassers fällt durch Salzsäure das Uracilcarbonsäureamid mit 1 Mol. Krystallwasser sofort aus.

I. 0,1423 g (lufttrocken) verloren bei 110° 0,0156 H_2O = 10,96 Proz.

II. 0,2628 g verloren bei 110° 0,0293 H_2O = 11,15 Proz.

III. 0,4400 g „ „ 110° 0,0469 H_2O = 10,66 „

Ber. für $C_5H_5N_3O_3 + H_2O$: H_2O = 10,40 Proz.

Analyse der bei 110° getrockneten Krystalle:

I. 0,1741 g gaben 0,2471 CO_2 und 0,0570 H_2O.

II. 0,1191 g „ 0,1706 CO_2 „ 0,0361 H_2O.

III. 0,1516 g „ 34,6 ccm Stickgas bei 8,5° u. 764 mm Druck.

IV. 0,1374 g „ 30,7 ccm „ „ 6,5° „ 765 mm „

	Ber. für	Gef.			
	$C_5H_5N_3O_3$	I	II	III	IV
C	38,66	38,71	39,07	—	—
H	3,25	3,64	3,37	—	—
N	27,18	—	—	27,52	27,21

Das Uracilcarbonsäureamid krystallisiert in kleinen, lanzettförmigen Blättchen. Die Auslöschungsrichtung des polarisierten Lichtstrahles ist gegen die Längsrichtung unter einem Winkel von etwa 40° geneigt. Der Körper löst sich in etwa 110 Tln. siedenden Wassers und in ungefähr 2000 Tln. Wasser von 20°. Beim Übergießen mit verdünnter kalter Kalilauge tritt unter milchiger Trübung Bildung der Kaliumverbindung ein. Beim Kochen mit überschüssigem Alkali erfolgt unter Ammoniakentwickelung Verseifung zu Uracilcarbonsäure. Diese entsteht auch beim Übergießen mit Salpetersäure, die mit salpetriger Säure gesättigt ist, unter Stickstoffentwickelung.

Die Ausbeuten an Uracilcarbonsäureamid waren sehr wechselnd; selbst bei anscheinend ganz gleichen Ver-

suchsbedingungen wurden oft recht verschiedene Ausbeuten erhalten.

Zum Teil hängt dies wohl damit zusammen, daß das Säureamid sehr dazu neigt, in der Blutlaugensalzlösung in übersättigter Lösung zu bleiben und sich nur äußerst träge abzuscheiden, während es aus reinem Wasser stets gut und schnell auskrystallisiert.

Die besten Ausbeuten wurden unter den oben beschriebenen Bedingungen erhalten, mit 10—17 Proz. des angewendeten Methyluracils; nur in einem Falle betrug die Ausbeute 26 Proz.

Da bei Anwendung von 3 At. Sauerstoff auf 1 Mol. Methyluracil stets viel Methyluracil unverändert bleibt, hätte man annehmen können, daß die Ausbeuten durch Vermehrung des Oxydationsmittels verbessert werden würden, doch wurde bei Anwendung von 5 At. Sauerstoff überhaupt kein Amid mehr erhalten, obwohl die Menge des Lösungsmittels dadurch konstant erhalten wurde, daß nach der Oxydation mit 3 At. Sauerstoff das auskrystallisierte Ferrocyankaliumammonium abgesaugt und zum Filtrat der Rest des Ferricyankaliums gegeben wurde. Offenbar wird von einem bestimmten Punkte an mehr Amid zerstört als neugebildet.

Die günstigste Temperatur scheint zwischen 60 und 80° zu liegen. Die Oxydation geht zwar langsam schon bei Zimmertemperatur vor sich, doch wird bei 15 und 40° kein Amid gebildet. Wenn die Lösung längere Zeit auf 80° gehalten wurde, so daß viel Ammoniak verdunstete, kam es vor, daß sich ein Teil des Amids mit dem gelben Blutlaugensalz ausschied. Beim vorsichtigen Lösen des letzteren in kaltem, schwach mit Essigsäure angesäuertem Wasser und Behandeln des Rückstandes mit kalter Kalilauge blieb das Amid zurück. Aus der wäßrigen Lösung der Kaliumverbindung wurde es durch verdünnte Salzsäure gefällt, durch vorsichtige Digestion mit konz. Salzsäure von gelben Flocken befreit und aus Wasser umkrystallisiert.

Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz:

I. 0,1742 g gaben 0,2228 CO_2 und 0,0619 H_2O.
II. 0,1768 g „ 0,2256 CO_2 „ 0,0627 H_2O.
III. 0,1241 g „ 0,1580 CO_2 „ 0,0458 H_2O.
IV. 0,1398 g „ 30,1 ccm Stickgas bei 15,5° und 746 mm Druck.
V. 0,1829 g verloren bei 110—115° 0,0193 H_2O.
VI. 0,4534 g „ „ 110—115° 0,0478 H_2O.

	Ber. für $C_5H_5N_3O_3 + H_2O$	Gef. I	II	III	IV	V	VI
C	34,64	34,87	34,80	34,73	—	—	—
H	4,08	3,95	3,94	4,10	—	—	—
N	24,35	—	—	—	24,57	—	—
H_2O	10,40	—	—	—	—	10,55	10,54

Analyse des bei 120° getrockneten Körpers:

I. 0,1776 g gaben 0,2526 CO_2 und 0,0548 H_2O.
II. 0,1391 g „ 0,1982 CO_2 „ 0,0420 H_2O.
III. 0,1823 g „ 43,0 ccm Stickgas bei 16° und 756 mm Druck.

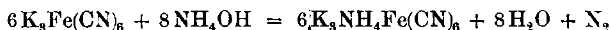
	Ber. für $C_5H_5N_3O_3$	Gef. I	II	III
C	38,66	38,80	38,86	—
H	3,25	3,43	3,36	—
N	27,18	—	—	27,22

Oxydation des Ammoniaks durch Ferricyankalium.

Bei der Oxydation des Methyluracils wurde immer ein beträchtlicher Teil des Oxydationsmittels zur Überführung des Ammoniaks in Stickstoff verbraucht und zwar sowohl in der Kälte wie in der Wärme. Zur Messung des Stickstoffs wurden in einem mit Gasentbindungsrohr versehenen Kölbchen 1 g Methyluracil, 12 ccm 24 prozentiges Ammoniak, 24 g Wasser und 16 g Ferricyankalium auf 70—75° erwärmt. Die Oxydation war nach 2 Stunden beendet. Der Stickstoff wurde in einem Meßrohr aufgefangen. Da durch das entweichende Ammoniakgas auch die im Kölbchen vorhandene Luft in das Meßrohr übergeführt war, wurde zur Ermöglichung einer annähernden Korrektur das Gasentwickelungsrohr

während des Erkaltens in eine gewogene Menge Wasser getaucht. Eingesaugt wurden 15 g Wasser.

Im Gasmeßrohr befanden sich 80,5 ccm, korr. 65,5 ccm Stickgas bei 19° und 766 mm Druck oder 0,0755 g. Nach der Gleichung



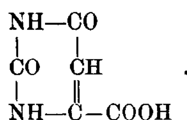
$$6\,K_3Fe(CN)_6 + 8\,NH_4OH = 6\,K_3NH_4Fe(CN)_6 + 8\,H_2O + N_2$$

wären hierzu 5,315 g = 33,22 Proz. des angewandten Ferricyankaliums verbraucht.

Auch bei Abwesenheit von Methyluracil wird Ammoniak durch Ferricyankalium oxydiert, aber augenscheinlich viel langsamer. Nach 56stündigem Erhitzen auf 60° war etwa die Hälfte des Ferricyankaliums verbraucht; als die Lösung noch 110 Tage bei Zimmertemperatur gestanden hatte, war nur noch Ferrocyankalium vorhanden.

Versuche, das Uracilcarbonsäureamid durch Oxydation von Methyluracil mit Kaliumpermanganat in ammoniakalischer Lösung darzustellen, schlugen fehl, da fast ausschließlich das Ammoniak zu Stickstoff und Nitrit oxydiert wurde. Das Methyluracil wurde fast vollständig zurückgewonnen.

Uracilcarbonsäure,



Die Uracilcarbonsäure erhält man durch Kochen des Amids mit der 25fachen Menge 10prozentiger Kalilauge, bis auch bei weiterem Zusatz von Kali kein Ammoniak mehr entweicht. Beim Ansäuern fällt sie als weißes Krystallpulver, das aus rhombisch begrenzten Blättchen besteht, deren Kanten meist abgerundet sind, so **daß** runde oder ovale Scheibchen entstehen. Unter dem Mikroskop wurde der Winkel des Rhombus im Mittel zu 116° bestimmt; die im stumpfen Winkel gelegene Auslöschungsrichtung war gegen eine Kante unter einem Winkel von etwa 52° geneigt.

Die Säure enthält 1 Mol. Krystallwasser.

I. 0,1726 g gaben 0,2208 CO_2 und 0,0540 H_2O.
II. 0,1470 g „ 0,1873 CO_2 „ 0,0465 H_2O.
III. 0,1810 g „ 0,2283 CO_2 „ 0,0580 H_2O.
IV. 0,1631 g „ 21,85 ccm Stickgas bei 6° u. 763 mm Druck.
V. 0,1659 g „ 22,8 ccm Stickgas bei 7° u. 743 mm Druck.

	Ber. für	Gef.				
	$C_5H_4N_2O_4 + H_2O$	I	II	III	IV	V
C	34,46	34,89	34,75	34,38	—	—
H	3,47	3,48	3,52	3,56	—	—
N	16,15	—	—	—	16,32	16,22

I. 0,1916 g verloren bei 120° 0,0199 H_2O = 10,38 Proz.
II. 0,1319 g „ „ 120° 0,0138 H_2O = 10,46 „
Ber. für $C_5H_4N_2O_4 + H_2O$: H_2O = 10,35 Proz.

Einigemal fiel die Uracilcarbonsäure beim Ansäuern einer heißen konz. Lösung des Kalisalzes mit Salzsäure in beiderseits zugespitzten farblosen Nädelchen wasserfrei aus.

Die Uracilcarbonsäure zersetzt sich über 300°, ohne zu schmelzen. Die wasserhaltige Säure löst sich mit saurer Reaktion in ungefähr 70 Tln. siedenden Wassers und in etwa 550 Tln. Wasser von 18°. In kalter überschüssiger Kalilauge ist sie sehr leicht löslich, beim Ansäuern mit Essigsäure scheidet sich aber nicht die freie Säure, sondern *uracilcarbonsaures Kalium* ab.

I. 0,1618 g gaben 0,1866 CO_2 und 0,0262 H_2O.
0,1175 g (bei 130° getrocknet) gaben 0,0511 K_2SO_4.
II. 0,1870 g „ 0,0815 K_2SO_4.

	Ber. für	Gef.	
	$K.C_5H_3N_2O_4$	I	II
C	30,88	31,46	—
H	1,55	1,79	—
K	20,16	19,53	19,57

Aus den in der Einleitung dargelegten Gründen wurde versucht, ob etwa das Ammonsalz der Uracilcarbonsäure leicht in das Amid übergeht. 1,5 g krystallwasserhaltiger Säure wurden in etwa 30 g stark verdünntem warmem Ammoniak gelöst. Auf Zusatz von Essigsäure schied sich beim Erkalten *uracilcarbonsaures*

Ammon in schmalen, langgestreckten, sechseckigen Blättchen aus. Die Auslöschungsrichtung des polarisierten Lichtstrahles lag parallel und senkrecht zur Längsachse. Beim Übergießen mit kalter Kalilauge ging der Körper unter Ammoniakentwickelung sofort in Lösung. Das Salz krystalliert mit 1 Mol. Krystallwasser.

0,1875 g (über Schwefelsäure getrocknet) verloren bei 90—110° 0,0183 H_2O = 9,76 Proz.

Ber. für $C_5H_7N_3O_4 + H_2O$: H_2O = 9,42 Proz.

0,1544 g des bei 110° getrockneten Salzes gaben 31,9 ccm Stickgas bei 17° u. 766 mm Druck = 24,06 Proz. N.

Ber. für $C_5H_7N_3O_4$: N = 24,35 Proz.

Nach dem Trocknen bei 110° löste sich der Körper ebenfalls leicht in kalter Kalilauge unter starker Ammoniakentwickelung. Es lag also kein Säureamid vor. Beim Erhitzen auf 240° trat unter schwacher Braunfärbung eine weitere Gewichtsabnahme von 12,73 Proz. ein. In kalter Kalilauge löste sich eine Probe leicht ohne Ammoniakentwickelung. Eine Stickstoffbestimmung des aus Wasser umkrystallisierten Körpers ergab, daß Uracilcarbonsäure entstanden war.

0,1607 g gaben 22,2 ccm Stickgas bei 16° und 765 mm Druck = 16,14 Proz. N.

Ber. für $C_5H_4N_2O_4 + H_2O$: N = 16,15 Proz.

Die Uracilcarbonsäure scheint noch nicht bekannt zu sein. Der Äthylester wurde von R. Müller[1]) durch Kondensation von Oxalessigester mit Harnstoff dargestellt. Nach Müllers Vorschrift wurden aus 50 g Oxalessigester 16 g Uracilcarbonsäureäthylester in seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 187—188° erhalten.

Der Ester ist, wie R. Müller angibt, in warmer Kalilauge löslich. Beim Ansäuern fällt er unverändert wieder aus. Zur Verseifung wurden 5 g mit der zehnfachen Menge 10 prozentiger Kalilauge etwa 20 Minuten lang gekocht. Auf Zusatz von Salzsäure fiel die Uracil-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 55 (2), 506 (1897).

carbonsäure sofort aus. Erhalten wurden 3,8 g wasserfreier Säure, d. h. etwa 90 Proz. der berechneten Menge. Die Eigenschaften stimmten mit denen der aus Methyluracil erhaltenen Uracilcarbonsäure genau überein.

Zur sicheren Identifizierung wurde die Uracilcarbonsäure in das von Behrend[1]) beschriebene nitrouracilcarbonsaure Kalium übergeführt. Je 0,5 g Säure aus Methyluracil (A) und aus dem Ester (B) wurden mit soviel konz. Schwefelsäure — etwa 2—4 ccm — übergossen, daß beim Erwärmen auf etwa 50° nur ein kleiner Teil ungelöst blieb. Dann wurde das gleiche Volumen Salpetersäure vom spez. Gew. 1,5 hinzugefügt und so lange mäßig erwärmt, bis ein Tropfen beim Verdünnen mit wenig Wasser auf einem Uhrglase keine Uracilcarbonsäure mehr ausschied. Darauf wurde mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt und etwa 1 g festes Ätzkali hinzugegeben. Die Lösung muß hierbei farblos oder hellgelb bleiben. Wird zuviel Ätzkali hinzugefügt, so entsteht das leichtlösliche neutrale nitrouracilcarbonsaure Kalium unter Rotgelbfärbung der Lösung. Nach einiger Zeit begann die Abscheidung des schwerlöslichen sauren Kaliumsalzes. Aus A wurden 0,61 g, aus B 0,42 g erhalten.

Das Salz verlor beim Erhitzen auf 130° 1 Mol. Kohlensäure und 1 Mol. Wasser unter Bildung von Nitrouracilkalium.

A. I.	0,1505 g	verloren	0,0368 = 24,44	Proz.
A. II.	0,4567 g	„	0,1125 = 24,65	„
B. I.	0,1797 g	„	0,0436 = 24,26	„
B. II.	0,2382 g	„	0,0578 = 24,26	„

Ber. für $C_5H_4N_3O_7K$: $CO_2 + H_2O$ = 24,10 Proz.

Der Körper hatte beim Erhitzen auf 130° die charakteristische lehmgelbe Färbung angenommen. Ein Teil des Nitrouracilkaliums[2]) wurde aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert.

[1]) Diese Annalen **229**, 32 (1885).

[2]) Diese Annalen **240**, 8 (1887).

A. 0,1948 g gaben 0,0779 K_2SO_4 = 17,96 Proz. K.
B. 0,1444 g „ 0,0584 K_2SO_4 = 18,16 „ K.
Ber. für $K.C_4H_4N_3O_5$: K = 18,35 Proz.

Die wäßrige Lösung beider Präparate gab beim Ansäuern goldgelbe zu Warzen vereinigte Nadeln von Nitrouracil.

Oxydation von Methyluracil bei Gegenwart von Ätzkali.

Bei der Oxydation von Methyluracil mit Ferricyankalium bei Gegenwart von fixem Alkali wurde gleichfalls die Methylgruppe unter Bildung von Uracilcarbonsäure angegriffen. Im Gegensatz zu der Oxydation in ammoniakalischer Lösung erwies es sich als vorteilhaft, in der Kälte, in größerer Verdünnung und nur mit geringem Überschuß an Alkali zu arbeiten. Zwar erforderte ein solcher Versuch mehrere Wochen zum vollständigen Verbrauche des Ferricyankaliums, dafür waren aber die Ausbeuten erheblich besser.

Die besten Ausbeuten wurden auf folgende Weise erhalten. 10 g Methyluracil und 50 g Ätzkali wurden in 950 g Wasser gelöst und 156 g gepulvertes Ferricyankalium hinzugegeben. Nach 20 Tagen war kein rotes Blutlaugensalz mehr nachzuweisen. Nach Ansäuern mit Essigsäure schieden sich innerhalb 24 Stunden 3,7 g zu Bündeln vereinigte feine Nädelchen von uracilcarbonsaurem Kalium ab. Durch Umkrystallisieren aus Wasser und Fällen mit Salzsäure wurden 2,9 g reine krystallwasserhaltige Uracilcarbonsäure erhalten. Die Blutlaugensalzlösung wurde wieder schwach alkalisch gemacht und auf dem Wasserbade auf etwa 200 ccm eingeengt. Das ausgeschiedene Ferrocyankalium wurde zweimal abfiltriert und mit wenig Kalilauge gewaschen. Nach dem Ansäuern des Filtrates mit Essigsäure schieden sich noch 0,9 g braungefärbte Nadeln, anscheinend uracilcarbonsaures Kalium, ab. Mit Brom und Wasser konnte in einer Probe kein Methyluracil durch die Bildung von Dibromoxymethyluracil nachgewiesen werden.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten *Uracilcarbonsäure* ergab folgende Zahlen:

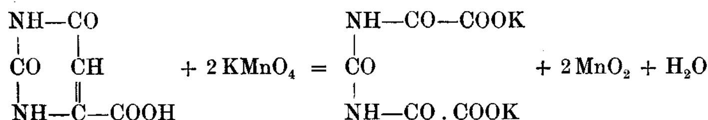
I. 0,1663 g gaben 0,2129 CO_2 und 0,0540 H_2O.
II. 0,1707 g „ 23,5 ccm Stickgas bei 14° u. 758 mm Druck.
III. 0,1960 g verloren bei 120° 0,0201 H_2O.

	Ber. für	Gef.		
	$C_5H_4N_2O_4 + H_2O$	I	II	III
C	34,46	34,92	—	—
H	3,47	3,61	—	—
N	16,15	—	16,09	—
H_2O	10,35	—	—	10,26

Oxydation der Uracilcarbonsäure.

Versuche, die Produkte einer weitergehenden Oxydation der Uracilcarbonsäure mit Ferricyankalium in ätzalkalischer Lösung zu fassen, verliefen ergebnislos. In der Kälte ging die Reaktion ganz außerordentlich langsam vor sich; bei 60° wurde das Oxydationsmittel zwar im Verlaufe einiger Stunden verbraucht, doch blieb viel Uracilcarbonsäure unverändert und andere Produkte konnten nicht gefaßt werden.

Sehr glatt verläuft dagegen die Oxydation mit Kaliumpermanganat. In der Kälte werden genau 3 Atome Sauerstoff auf 1 Mol. der Säure verbraucht. Vermutlich entsteht zunächst Ureidodioxalsäure,



die aber auch beim vorsichtigsten Einengen in Oxalursäure und Oxalsäure zerfällt.

Je 1 g wasserfreie Uracilcarbonsäure wurde, fein zerrieben, in 100 g Wasser von etwa 15° verteilt. Hierzu wurde im Verlaufe von 3 Stunden eine kalte Lösung von 2 g Kaliumpermanganat in 50 g Wasser, entsprechend 3 Atomen Sauerstoff, in kleinen Portionen unter öfterem

Umrühren gegeben. Nach beendigter Oxydation war die Lösung neutral und gab keine Oxalsäurereaktion. Ein geringer Überschuß von Permanganat wurde nötigenfalls mit wenigen Tropfen einer Wasserstoffsuperoxydlösung fortgenommen. Das Filtrat vom Braunstein wurde sowohl in neutraler Lösung, als auch unter Zusatz von soviel Salzsäure, als zum Absättigen des Kaliums erforderlich war, im Vakuum über Schwefelsäure eingeengt. Dabei bildete sich stets in reichlicher Menge Oxalsäure unter Abscheidung von Oxalursäure oder von oxalursaurem Kali. Die Krystalle des Kalisalzes wurden in warmem Wasser gelöst. Beim Ansäuern der erkalteten Lösung fiel die *Oxalursäure* in sehr feinen lanzettförmigen Blättchen aus, die das charakteristische Verhalten gegen Chlorcalcium und Ammoniak zeigten.

Nach den Ergebnissen der Analyse waren der Säure vielleicht noch kleine Mengen von unzersetzter Ureidodioxalsäure beigemengt.

I. 0,1506 g (über Schwefelsäure getrocknet) gaben 0,1536 CO_2 und 0,0441 H_2O.

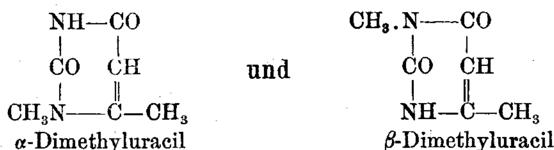
II. 0,1446 g gaben 25,5 ccm Stickgas bei 15,5° u. 764 mm Druck.

	Ber. für		Gef.	
	$C_5H_4N_2O_7$	$C_3H_4N_2O_4$	I	II
C	29,41	27,26	27,81	—
H	1,98	3,05	3,25	—
N	13,77	21,27	—	20,61

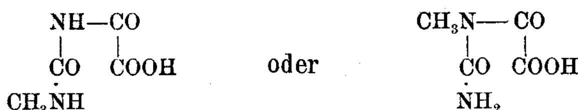
II. Über die Oxydation von α- und β-Dimethyluracil;

von *Paul Henkel.*

Zur Erklärung der Tatsache, daß die beiden Dimethyluracile



bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat dieselbe Methyloxalursäure



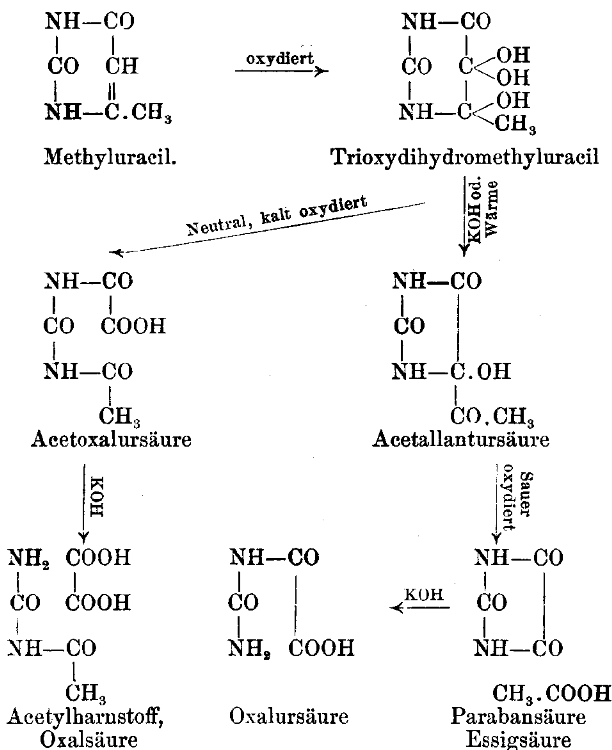
neben Essigsäure liefern, nahmen Behrend und Grünewald[1]) an, daß als Zwischenprodukt wenigstens in einem der beiden Fälle Methylparabansäure entstehe, welche dann bei der Aufspaltung beide möglichen Methyloxalursäuren geben konnte.

Zur Aufklärung des Verlaufes der Oxydation wurden später eine Reihe von Versuchen zunächst mit dem leichter zugänglichen Methyluracil angestellt. Aus diesen ergaben sich Anschauungen über den Vorgang, welche in einer in diesen Annalen[2]) veröffentlichten Tabelle kurz zusammengefaßt sind. Die Tabelle ist, unter Weglassung des für die vorliegende Arbeit nicht in Frage kommenden, hier wiedergegeben.

---

[1]) Diese Annalen **323**, 178 (1902).

[2]) Diese Annalen **343**, 151 (1905).

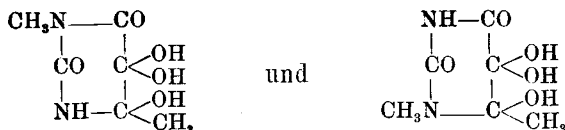


Ob diese Deutung des Vorganges auch auf die Oxydation der Dimethyluracile übertragen werden darf, blieb noch zu ermitteln; die in dieser Abhandlung beschriebenen Versuche zeigen, daß dem in der Tat so ist. Vor allem konnte aus den Oxydationsprodukten beider Dimethyluracile die Methylparabansäure tatsächlich isoliert werden und zwar unter Umständen, unter denen ihre Bildung aus etwa zuerst entstandener Methyloxalursäure ausgeschlossen war.

Bei dieser Gelegenheit wurde auch der noch ausstehende Beweis geliefert, daß Methylparabansäure bei vorsichtiger Aufspaltung mit Alkali die aus den Dimethyluracilen erhaltene Methyloxalursäure gibt.

Zunächst wurden aus beiden Dimethyluracilen nach

der von Osten[1]) für die Darstellung von Trioxydihydromethyluracil gegebenen Methode die beiden Trioxydihydrodimethyluracile



bereitet. Beide Körper wurden nur in je einer Form gewonnen, während das Trioxydihydromethyluracil in Gestalt zweier Isomeren auftritt[2]).. Ebenso gelang es nicht, die der Acetallantursäure entsprechende Methylacetallantursäure zu isolieren; wenigstens konnten durch Behandlung der Trioxydihydrodimethyluracile mit Alkalien oder durch Erwärmen in wäßriger Lösung mit oder ohne Ammoniak keine Substanzen gewonnen werden, welche die für Acetallantursäure charakteristische Blaufärbung mit Eisenchlorid zeigten.[3]) Daß aber trotzdem bei der Behandlung mit Alkalien, und zwar schon mit Kaliumbicarbonat der sechsgliedrige Ring der Trioxydihydrodimethyluracile in einen Fünfring übergeht, zeigt das Verhalten der Körper bei der Oxydation. Oxydiert man Trioxydihydro-α-dimethyluracil mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von überschüssigem Kaliumbicarbonat,[4]) so daß kein freies Alkali entstehen kann, so gelingt es, neben Methyloxalursäure erhebliche Mengen von Methylparabansäure zu isolieren, wie schon erwähnt, unter Bedingungen, unter denen Methyloxalursäure nicht in Methylparabansäure übergeht. Ein Methylacetylharnstoff wurde hier ebensowenig wie bei der Oxydation des α-Dimethyluracils selbst gewonnen.

---

[1]) Diese Annalen **343**, 138 (1905).

[2]) Diese Annalen **343**, 134 (1905) und **362**, 115 (1908).

[3]) Nachträglich gemachten Beobachtungen zufolge wird die Blaufärbung nicht durch die Acetallantursäure selbst, sondern durch einen ständigen Begleiter verursacht.

[4]) Vgl. diese Annalen **343**, 146 (1905).

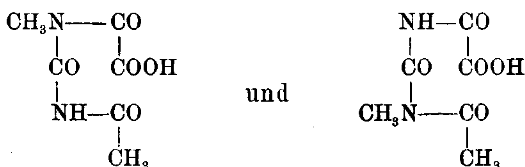
Trioxydihydro-β-dimethyluracil gibt, bei Gegenwart von Kaliumbicarbonat oxydiert, symmetrischen Methylacetylharnstoff und Methyloxalursäure, wie das β-Dimethyluracil selbst, daneben aber auch etwas Methylparabansäure. Läßt man die Lösung vor der Oxydation 24 Stunden mit Kaliumbicarbonat bei Zimmertemperatur stehen, so wird kein Methylacetylharnstoff mehr gefunden, wohl aber eine größere Menge von Methyloxalursäure und Methylparabansäure als in ersterem Falle.

Da Methylacetylharnstoff nur aus einer Substanz entstehen kann, welche noch den Sechsring des Methyluracils (eventuell nach Aufspaltung zwischen NCH_3- und CO-), Methylparabansäure in der alkalischen Lösung aber nur aus einer Substanz, welche bereits den Fünfring enthält, so ist damit die Umlagerung sicher erwiesen.

Dafür spricht auch der Umstand, daß sich beide Trioxydihydrodimethyluracile, wenn man ihre wäßrige Lösung einige Zeit in der Kälte mit Kaliumbicarbonat und Kaliumcarbonat digeriert, nicht unverändert wiedergewinnen lassen. Die entstehenden Produkte konnten wegen Materialmangel nicht in reinem Zustande gewonnen werden; es ließ sich also nicht feststellen, ob der Acetallantursäure analoge Methylacetallantursäuren entstanden waren.

Bei der Oxydation der Trioxydihydrodimethyluracile bei Gegenwart von Kaliumbicarbonat wurden niemals die der Acetoxalursäure[1]) entsprechenden Methylacetoxalursäuren beobachtet und somit wurde ein weiterer Zweck dieser Arbeit nicht erreicht.

Wäre es gelungen, nur eine der beiden Methylacetoxalursäuren



[1]) Diese Annalen **343**, 134 (1905).

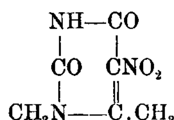
zu erhalten und unter Abspaltung von Acetyl zu verseifen, so hätte eine Methyloxalursäure von bekannter Konstitution entstehen müssen und damit wäre die noch immer offene Frage nach der Konstitution der bisher allein dargestellten der beiden möglichen Methyloxalursäuren gelöst gewesen.

Experimenteller Teil.

Darstellung der Ausgangsmaterialien.

Die Darstellung des α- und β-Dimethyluracils geschah durch Erhitzen von Kaliummethyluracil mit Jodmethyl in alkoholischer Lösung nach der von Behrend und Thurm[1]) gegebenen Vorschrift.

Nitro-α-dimethyluracil.[2])



5-Nitro-3,4-Dimethyl-2,6-Dioxypyrimidin.

10 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,52 wurden in einer weithalsigen Stöpselflasche unter Kühlung mit Eis und Kochsalz innerhalb 10 Minuten mit 6 g Phosphorsäureanhydrid versetzt; das Nitriergemisch wurde unter häufigem Umschütteln $^1/_2$ Stunde sich selbst überlassen und darauf im Verlaufe einer Stunde 5,0 g α-Dimethyluracil in kleinen Mengen eingetragen. Das Dimethyluracil ging (meist nach vorübergehender Rotfärbung) in Lösung. Nachdem das Reaktionsgemisch noch etwa 16 Stunden in der allmählich schmelzenden Kältemischung stehen gelassen war, wurde es auf Eisbrei gegossen. Es schieden sich hellgelbe Krystalle ab, die, mit absolutem Alkohol wiederholt gewaschen und mit Äther nachbehandelt, einen Schmelzpunkt von 245°

---

[1]) Diese Annalen **323**, 166 (1902).

[2]) Vgl. Osten, diese Annalen **343**, 136 (1905).

zeigten. Die Ausbeuten an Nitrodimethyluracil schwankten zwischen 49 und 87 Proz. der berechneten. Der Grund für das schlechte Ergebnis einzelner Versuche ist darin zu suchen, daß die verwendete Salpetersäure statt eines spezifischen Gewichtes von 1,52 nur ein solches von 1,4975 hatte, bzw. daß das α-Dimethyluracil zu schnell eingetragen wurde. Zur Erlangung guter Ausbeuten unbedingt erforderlich ist, wie schon Osten beim Methyluracil fand, höchst konzentrierte, von niederen Stickstoffoxyden möglichst freie Salpetersäure, gute Kühlung und sehr langsames Eintragen des zu nitrierenden Körpers.

Dagegen scheint es förderlich zu sein, wenn das Gemisch nach dem Eintragen sich langsam auf Zimmertemperatur erwärmt.

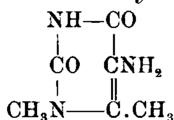
Das zweimal aus heißem Wasser umkrystallisierte Rohprodukt bestand aus sattgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 249—250°.

I. 0,1271 g gaben 0,1838 CO_2 und 0,0492 H_2O.
II. 0,1369 g „ 0,1937 CO_2 „ 0,0490 H_2O.
III. 0,1542 g „ 30.55 ccm Stickgas bei 20° u. 756 mm Druck.

	Ber. für	Gef.		
	$C_6H_7N_3O_4$	I	II	III
C	38,90	39,44	38,59	—
H	3,81	4,23	4,00	—
N	22,71	—	—	22,44

Im Anschluß hieran sei erwähnt, daß eine Reihe von Versuchen unternommen wurde, eines der beiden Nitrodimethyluracile durch Methylieren des Kalisalzes des verhältnismäßig leicht zugänglichen Nitromethyluracils zu erhalten. Kaliumnitromethyluracil setzte sich jedoch beim Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Jodmethyl nicht um; beim Erhitzen mit Jodmethyl im Rohr wurden, selbst wenn eine Temperatur von 100—120° nicht überschritten wurde, nur schmierige Produkte neben reichlichen Mengen gasförmiger erhalten.

Amino-α-dimethyluracil,



5-Amino-3,4-dimethyl-2,6-dioxypyrimidin.

Die Reduktion des Nitrodimethyluracils wurde nach der von Behrend und Grünewald für die Darstellung von Aminouracil gegebenen Vorschrift[1]) ausgeführt. 5 g Nitro-α-dimethyluracil wurden in 200 ccm heißen Wassers gelöst, die Lösung schwach ammoniakalisch gemacht und 5 g 0,5 mm starker amalgamierter Aluminiumdraht hinzugegeben. Dann wurde 2—3 Stunden gekocht, bis die ursprünglich tiefgelbe Lösung farblos geworden war. Sie wurde vom Tonerdeniederschlag getrennt, dieser dreimal mit je etwa 150 ccm Wasser ausgekocht und die gesamten Filtrate auf dem Wasserbade stark eingeengt. Nach dem Erkalten schieden sich gelb gefärbte Krystalle aus, die, mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen, einen Schmelzpunkt von 280° zeigten. Aus der Mutterlauge konnten noch zwei weitere nahezu reine Krystallisationen gewonnen werden.

Bei späteren Versuchen erwiesen sich mehrere Proben von käuflichem Aluminiumdraht, die wahrscheinlich durch andere Metalle verunreinigt waren, als ungeeignet für die Reduktion; sie wirkten kaum auf das Nitrouracil ein. Statt des Drahtes wurde daher mit gutem Erfolg die doppelte Menge amalgamierter Aluminiumgrieß verwendet, von dem die Hälfte zu Anfang des Versuchs, die Hälfte nach etwa einer Stunde zugesetzt wurde.

Die Ausbeuten an Amino-α-dimethyluracil betrugen 63,6—82,2 Proz., im Mittel 72 Proz. der berechneten.

Der Körper ist in Wasser, Alkohol und Äther schwer löslich; er schmilzt bei 281—282°.

I. 0,1271 g gaben 0,2161 CO_2 und 0,0685 H_2O.

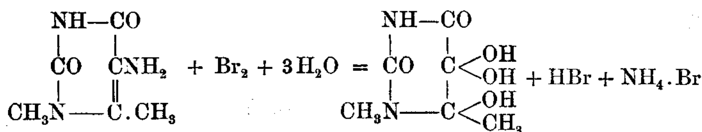
II. 0,1385 g „ 33,1 ccm Stickgas bei 19° u. 753 mm Druck.

---

[1]) Diese Annalen **309**, 256 (1899).

	Ber. für $C_6H_9N_3O_2$	Gef. I	Gef. II
C	46,42	46,37	—
H	5,85	6,02	—
N	27,10	—	27,08

Trioxydihydro-α-dimethyluracil,



3,4-Dimethyl-4,5-trihydroxy-2,6-dioxypyrimidin.

Die Gewinnung der dreifach hydroxylierten Dihydrodimethyluracile durch Oxydation von Aminodimethyluracil mit Bromwasser bietet, der überaus großen Löslichkeit in Wasser wegen, weit mehr Schwierigkeiten als die des niederen Homologen.[1])

Als Ergebnis einer ganzen Reihe von Versuchen, die in der Hauptsache mit dem in verhältnismäßig größerer Menge zur Verfügung stehenden Trioxydihydro-β-dimethyluracil angestellt wurden, erwies sich schließlich nachstehend beschriebene Arbeitsweise als die zweckmäßigste:

2 g Amino-α-dimethyluracil wurden in wenigen Kubikzentimern Wasser suspendiert und dazu etwas mehr als 2,1 g (der berechneten Menge) Brom in 4 Portionen unter Kühlung mit Eis-Kochsalzgemisch gegeben. (Wurde zur Kühlung Leitungswasser verwandt oder überhaupt nicht gekühlt, so entstand stets in geringen Mengen ein in Ammoniak und Wasser schwerlöslicher Körper, der zwischen 192 und 196° unter Zersetzung schmolz.) Die gelbrot gefärbte, stark bromwasserstoffsaure Lösung wurde nach $^1/_4$ Stunde mit etwas mehr als der zur Neutralisation von 1 Mol. HBr erforderlichen Menge Bleicarbonat nach und nach versetzt (meist 2,5 g). Nach eingetretener Neutralität wurde das Bleibromid abfiltriert, das Filtrat auf einem Uhrglase im Exsiccator über konz. Schwefelsäure neben Ätzkali 20—24 Stunden bei

[1]) Diese Annalen **343,** 138 (1905).

4 mm Druck belassen. In den meisten Fällen hatten sich dann in der Mitte des Uhrglases derbe Krystallaggregate gebildet (Trioxydihydro-α-dimethyluracil), umgeben von einem feinkrystallinen Kranz von Bromammonium. Letzterer konnte mechanisch entfernt, die kompakteren Krystallmassen durch Decken mit wenig Wasser in den günstigsten Fällen bromfrei, meist noch ganz schwach mit Silbernitrat reagierend gewonnen werden.

Die Ausbeuten sind aus der weiter unten gegebenen Tabelle ersichtlich.

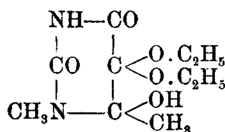
Zur Analyse wurden die ganz oder fast bromidfreien Krystalle, vom Zersetzungsp. 120°, in wenig 30° warmem Wasser gelöst und zur Lösung, zwecks Vermeidung von Umlagerungen[1]), ein Tropfen Essigsäure gegeben. Die filtrierte Lösung wurde im Vakuum über Schwefelsäure nahezu zur Trockne gebracht, die ausgeschiedenen Krystalle mit wenig Wasser gedeckt, nochmals in derselben Weise umkrystallisiert und über Chlorcalcium getrocknet.

Der Körper zeigte einen Zersetzungspunkt von 120°, war rein weiß und vollkommen bromfrei:

I. 0,1385 g gaben 0,1887 CO_2 und 0,0641 H_2O.
II. 0,1701 g „ 0,2314 CO_2 „ 0,0825 H_2O.
III. 0,1491 g „ 0,2050 CO_2 „ 0,0714 H_2O.
IV. 0,1512 g „ 19,3 ccm Stickgas bei 18° u. 744 mm Druck.

	Ber. für $C_6H_{10}N_2O_5$	Gef. I	II	III	IV
C	37,87	37,16	37,10	37,50	—
H	5,30	5,18	5,43	5,36	—
N	14,74	—	—	—	14,36

Diäthoxyhydroxydihydro-α-dimethyluracil,



5-Diäthoxy-4-hydroxy-3,4-Dimethyl-2,6-Dioxypyrimidin.

Bei Versuchen, das Trioxydihydromethyluracil aus absolutem Alkohol umzukrystallisieren, hatte Osten die

[1]) Diese Annalen **343**, 141 (1905).

Abscheidung von Diäthyltrioxydihydromethyluracil beobachtet. Analoge Produkte liefern auch die beiden Trioxydihydrodimethyluracile.

Über die leichte Äthylierbarkeit von hydroxylierten Ureiden vergleiche übrigens Fischer[1]) (Äthylierung des Hydroxykaffeins mit Brom und Alkohol) und die neuesten Arbeiten von Biltz.[2])

Die bei der Darstellung und Reinigung des Trioxydihydro-α-dimethyluracils abfallenden Mutterlaugen und Waschwässer wurden gemeinsam mit dem mechanisch entfernten Bromammonium im Vakuum möglichst schnell zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde mit einigen Kubikzentimetern absolutem Alkohol 15 Minuten zwischen 70 und 80° gehalten, die Lösung mit der etwa 25fachen Menge über Natrium getrocknetem Äther versetzt und filtriert. Das vom Bromammonium getrennte ätherische Filtrat hinterließ nach Verdunsten des Lösungsmittels einen krystallinen Körper, der oberhalb 106° sinterte und sich bei 116° zersetzte.

Zweimal aus wenig absolutem Alkohol von 78—80° umkrystallisiert, schmolz er scharf von 114—116°.

Diäthoxyhydroxydihydro-α-dimethyluracil löst sich in etwa 10 Tln. kaltem absolutem Alkohol, schwerer in Äther, überaus leicht in Wasser und warmem Alkohol.

I. 0,1486 g gaben 0,2646 CO_2 und 0,1008 H_2O.
II. 0,1611 g „ 16,35 ccm Stickgas bei 18° u. 744 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{18}N_2O_5$	Gef. I	Gef. II
C	48,75	48,56	—
H	7,37	7,59	—
N	11,38	—	11,42

Ausbeuten an Trioxydihydro- und Diäthoxyhydroxydihydro-α-dimethyluracil:

---

[1]) Diese Annalen **215**, 253 (1882).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1612 ff. (1910).

Amino-α-Dim.-Ur. angewandt	Erhalten an	
	Trioxydihydro-α-Dim.-Ur.	Diäthoxyhydroxydihydro-α-Dim.-Ur.
4,0 g	1,55 g	Nicht bestimmt
4,0	2,30	" "
4,0	1,1	5,2 g
8,0	5,0	

Oxydation des Trioxydihydro-α-dimethyluracils.

1,9 g ($^1/_{100}$ g-Mol.) Trioxydihydro-α-dimethyluracil wurden in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst und dazu eine Auflösung von 0,55 g Kaliumpermanganat in 50 ccm Wasser ($^1/_{100}$ g-At. Sauerstoff) und 0,7 g Kaliumbicarbonat gegeben. Die Oxydation verlief ohne merkbare Wärmeentwickelung und war nach 2—3 Stunden beendet. Das alkalisch reagierende Filtrat vom Mangandioxyd, welches keine Oxalsäure-, wohl aber Oxalursäurereaktion gab, wurde mit konz. Salzsäure genau neutralisiert und im Vakuum über Schwefelsäure zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde längere Zeit mit 90 prozentigem Alkohol bei 70—80° digeriert und filtriert. Zurück blieben oxalsaures Kalium und Chlorkalium. Bereits nach kurzem Stehen erstarrte die alkoholische Lösung zu der für methyloxalursaures Kalium charakteristischen Gallerte. Sie wurde im Vakuum vom Alkohol befreit und mit 2 ccm Wasser aufgenommen. Nach dem Ansäuern der von Spuren unlöslicher Substanz abfiltrierten Lösung mit etwa dem gleichen Volumen konz. Salzsäure schieden sich Krystalle vom Zersetzungsp. 192° ab. Dieselben gaben Oxalursäurereaktion und zeigten unter dem Mikroskop die für Methyloxalursäure charakteristische Form: langgestreckte, rhombisch begrenzte Blättchen. Der spitze Winkel des Rhombus wurde im Mittel zu 27° gemessen. Die im stumpfen Winkel gelegene Auslöschungsrichtung (Richtung größter optischer Elastizität) bildete mit der Längs-

richtung einen Winkel von 63°. Breusing[1]) fand 26° bzw. 64°.

Das salzsaure Filtrat von der Methyloxalursäure gab an Äther Methylparabansäure ab, welche zweimal aus ganz schwach salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert bei 150—152° schmolz und die Parabansäurereaktion gab. Die Krystalle erschienen unter dem Mikroskop als in die Länge gezogene Sechsecke, welche parallel und senkrecht zur Längserstreckung, der Richtung kleinster optischer Elastizität, auslöschten. Die Messung der Winkel ergab für alle annähernd den gleichen Wert von 120°.

Mischprobe mit Methylparabansäure aus Theobromin ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

0,1203 g gaben 0,1652 CO_2 und 0,0376 H_2O.

	Ber. für $C_4H_4N_2O_3$	Gef.
C	37,48	37,45
H	3,15	3,49

Ein zweiter gleichartiger Versuch lieferte keine wahrnehmbaren Mengen von Methyloxalursäure, jedoch relativ viel Methylparabansäure; ein dritter, bei dem Braunstein und Filtrat nicht sofort nach Beendigung der Oxydation, sondern erst nach 22 1/2 stündigem Stehen getrennt wurden, lieferte Methyloxalursäure und Methylparabansäure im Verhältnis von etwa 2:1.

Offenbar wird die Methylparabansäure schon durch Kaliumcarbonat langsam verseift, und das Verhältnis der Ausbeuten an dieser und Methyloxalursäure hängt von der Zeit, während welcher die Lösung nach beendeter Oxydation vor der Neutralisation stehen bleibt, und von der Genauigkeit des Neutralisierens ab.

Es wurden erhalten

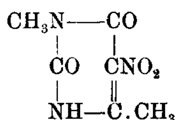
aus Trioxydihydro-α-Dim.-Ur.	Methyloxalursäure	Methylparabansäure
0,95 g	0,2 g	Nicht bestimmt
1,9	0,0	0,55 g
1,9	0,55	0,3

[1]) Diese Annalen **323**, 167 (1902).

Daß die Methylparabansäure nicht etwa aus Methyloxalursäure entstanden war, ergab sich aus folgendem Versuch:

0,1 g Methyloxalursäure wurde mit 5 ccm 17 prozentiger Salzsäure etwa 1 Stunde digeriert. Das Filtrat gab an Äther keine nachweisbaren Mengen von Methylparabansäure ab.

Nitro-β-dimethyluracil,



5-Nitro-1,4-dimethyl-2,6-dioxypyrimidin.

β-Dimethyluracil wurde in der gleichen Weise nitriert wie das Isomere.

Die Ausbeuten wechselten zwischen 39 und 86 Proz. der berechneten; im Mittel wurden bei 10 Versuchen 69 Proz. erhalten. Auch hier sind die Ausbeuten abhängig von der Konzentration der Salpetersäure, der Kühlung während des Eintragens und der auf das Eintragen verwandten Zeit.

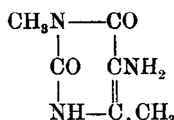
Das Rohprodukt vom Schmelzp. 225—226° schmolz, aus heißem Wasser zweimal umkrystallisiert, zwischen 229—230° unter Zersetzung. Hellgelbe Prismen, welche parallel und senkrecht zur Längsrichtung auslöschten. Bemerkenswert ist, daß sowohl die Nitro- wie auch die Aminoverbindung des β-Dimethyluracils niedriger schmelzen als die entsprechenden Derivate des α-Dimethyluracils, während die Muttersubstanzen das umgekehrte Verhalten zeigen.

I. 0,1410 g gaben 0,2026 CO_2 und 0,0506 H_2O.

II. 0,1994 g „ 39,4 ccm Stickgas bei 20° u. 756 mm Druck.

	Ber. für $C_6H_7N_3O_4$	Gef. I	Gef. II
C	38,90	39,19	—
H	3,81	4,01	—
N	22,71	—	22,38

Amino-β-dimethyluracil.



5-Amino-1,4-dimethyl-2,6-dioxypyrimidin.

Die Reduktion des Nitro-β-Dimethyluracils wurde wie die des Isomeren durchgeführt.

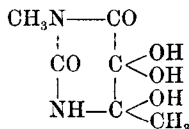
Die Ausbeuten waren durchweg etwas höher als dort; nämlich 80—99 Proz., im Mittel 89,5 Proz. der berechneten.

Das schwachgelbe Rohprodukt schmolz zwischen 253 und 255° unter Zersetzung; das einmal aus Wasser mit Tierkohle umkrystallisierte weiße Präparat zwischen 256 und 257°.

I. 0,1374 g gaben 0,2354 CO_2 und 0,0741 H_2O.
II. 0,1432 g „ 34,0 ccm Stickgas bei 19° u. 750 mm Druck.

	Ber. für $C_6H_9N_3O_2$	Gef. I	Gef. II
C	46,42	46,72	—
H	5,85	6,03	—
N	27,10	—	26,81

Trioxydihydro-β-dimethyluracil,



1,4-Dimethyl-4,5-trihydroxy-2,6-dioxypyrimidin.

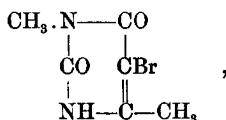
Für die Darstellung des Trioxydihydro-β-dimethyluracils sowie seiner Äthylverbindung gelten die bei der Beschreibung des Isomeren gegebenen Vorschriften.

Das zweimal aus ganz wenig essigsäurehaltigem Wasser umkrystallisierte Trioxydihydro-β-dimethyluracil zersetzte sich bei 133°.

I. 0,1358 g gaben 0,1921 CO_2 und 0,0643 H_2O.
II. 0,1695 g „ 22,25 ccm Stickgas bei 16° u. 740 mm Druck.
III. 0,1482 g „ 0,2089 CO_2 und 0,0695 H_2O.

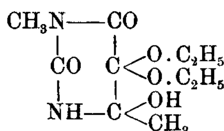
	Ber. für $C_6H_{10}N_2O_5$	Gef. I	II	III
C	37,87	38,58	—	38,44
H	5,30	5,30	—	5,25
N	14,74	—	14,82	—

Es sei hier bemerkt, daß bei zwei Versuchen, bei denen dasselbe, wie gewöhnlich dargestellte Präparat von Amino-β-dimethyluracil verwendet wurde, nicht Trioxydihydrodimethyluracil, sondern Brom-β-dimethyluracil



2 g umkrystallisiertes Produkt vom Schmelzp. 243° aus 4 g Aminodimethyluracil, erhalten wurde. Eine Reproduktion der Versuche gelang nicht; der merkwürdige Verlauf der Reaktion konnte daher nicht aufgeklärt werden. Eine Verwechslung bei Entnahme des Ausgangsmaterials erscheint ausgeschlossen; übrigens würde die Bildung des Bromdimethyluracils aus irgend einem der in Frage kommenden Körper kaum leichter zu erklären sein als die aus Aminodimethyluracil.

Diäthoxyhydroxydihydro-β-dimethyluracil,



5-Diäthoxy-4-hydroxy-1,4-dimethyl-2,6-dioxypyrimidin.

Das Diäthylderivat des Trioxydihydro-β-Dimethyluracils wurde aus den Mutterlaugen des Trioxydihydro-β-dimetyluracils ebenso wie das entsprechende Derivat des α-Dimethyluracils dargestellt. In größeren Mengen entstand es begreiflicherweise, wenn das Trioxydihydrodimethyluracil nicht abgeschieden, sondern das gesamte Produkt, wie angegeben, verarbeitet wurde.

Das Rohprodukt schmolz unter Zersetzung zwischen

114 und 116°, zweimal aus 70—80° warmem absolutem Alkohol umkrystallisiert, zwischen 124 und 126°.

Diaethoxy-hydroxydihydro-β-dimethyluracil ist in etwa 20 Tln. kaltem absolutem Alkohol, schwerer in Äther, leicht in warmem absolutem Alkohol löslich.

I. 0,2295 g gaben 0,4114 CO_2 und 0,1585 H_2O.
II. 0,2370 g „ 23,1 ccm Stickgas bei 15° u. 738 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{18}N_2O_5$	Gef. I	Gef. II
C	48,75	48,89	—
H	7,37	7,73	—
N	11,38	—	11,03

Ausbeuten an Trioxydihydro-β-dimethyluracil und dessen Äthylderivat:

Amino-β-dimethyl-uracil angewandt	Erhalten an Trioxydihydro-β-dimethyluracil	Erhalten an Diäthoxyhydroxydihydro-β-dimethyluracil
1,9	0	2,0
5,0	0	5,8
7,5	0	7,95
4,0	0,7	3,35
4,0	2,3	2,3
4,0	1,1	3,4
8,0	3,7	5,3

Es sei noch erwähnt, daß anfänglich einige Male aus der durch Äther von Bromammonium befreiten alkoholisch-ätherischen Lösung statt eines Körpers vom Schmelzp. 114—116° ein solcher vom Schmelzp. 97 bis 110° erhalten wurde. Nach dem Umlösen aus wenig warmem Wasser oder Alkohol schmolz er zwischen 109 und 110° unter Zersetzung.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs deutete auf ein Monoäthoxydihydroxy-dihydro-β-dimethyluracil, dagegen wurde Stickstoff um 1,1 Proz. zu hoch gefunden.

Später gelang es nicht wieder, den Körper zu fassen.

Oxydation des Trioxydihydro-β-dimethyluracils.

Die Oxydation des Trioxydihydro-β-dimethyluracils lieferte dieselben Produkte wie diejenige des Trioxydihydro-α-dimethyluracils, Methyloxalursäure und Methylparabansäure, daneben aber noch Methylacetylharnstoff und Oxalsäure.

Bemerkenswert ist, daß die Oxydation des Trioxydihydro-β-dimethyluracils ungefähr zehnmal so langsam vor sich geht, wie die des Trioxydihydro-α-dimethyluracils. ($2^1/_2$:24 Stunden.) Gearbeitet wurde, wie bei der Oxydation der α-Verbindung beschrieben. Das neutralisierte Filtrat vom Braunstein wurde im Vakuum zur Trockne gebracht und mit 90 prozentigem Alkohol erschöpft. Der Methylacetylharnstoff blieb bei der Digestion des Rückstandes der im Vakuum vom Lösungsmittel befreiten alkoholischen Lösung mit 2 ccm Wasser zurück und wurde durch Umkrystallisieren aus wenig heißem Wasser gereinigt.

Der Schmelzpunkt lag zwischen 180 und 181° und änderte sich, als das Präparat mit Hofmannschem Methylacetylharnstoff von gleichem Schmelzpunkt verrieben wurde, nicht.

Der Versuch III wurde aus den in der Einleitung erörterten Gründen derart angeordnet, daß 1,9 g Trioxydihydro-β-dimethyluracil und 1,4 g Kaliumbicarbonat zusammen in wenig Wasser gelöst, 24 Stunden stehen gelassen, darauf mit einer Lösung von 1,05 g Kaliumpermanganat in 50 ccm Wasser versetzt und wie gewöhnlich weiter verarbeitet wurden. Methylacetylharnstoff war in diesem Fall nicht isolierbar, Methyloxalursäure in verhältnismäßig großer Menge.

Es wurden erhalten aus

Trioxydihydro-β-dimethyluracil g	Methylacetylharnstoff g	Methyloxalursäure g	Methylparabansäure g
I. 0,95	0,1	0,1	Nicht isoliert
II. 1,90	0,25	0,25	0,1
III. 1,90	0,0	0,45	Spuren

Umlagerung der dreifach hydroxylierten Dihydrodimethyluracile durch Alkalicarbonat. (Vgl. Einleitung.)

Je 0,95 g Trioxydihydro-α- oder Trioxydihydro-β-dimethyluracil wurden mit 0,23 g Kaliumcarbonat und 0,17 g Kaliumbicarbonat in 25 ccm Wasser gelöst. 18 Stunden stehen gelassen, die Lösungen darauf neutralisiert und im Vakuum bei Zimmertemperatur zur Trockne gebracht. Die Rückstände wurden mit absolutem Alkohol 20 Minuten zwischen 70 und 80° gehalten. das unlösliche Chlorkalium abfiltriert und die Filtrate eingeengt. Es hinterblieben in beiden Fällen Sirupe, die zwar weder direkt noch nach dem Eindampfen mit Ammoniak auf dem Wasserbade Acetallantursäurereaktion (Blaufärbung mit Eisenchlorid) gaben, aus denen sich aber auch durch Behandlung mit Alkohol die leicht gewinnbaren äthylierten Trioxydihydrodimethyluracile nicht mehr isolieren ließen.

Andeutungen für die Bildung von isomeren Trioxydihydrodimethyluracilen, wie sie beim Trioxydihydromethyluracil beobachtet sind, wurden nicht gefunden.

Darstellung von Methyloxalursäure aus Methylparabansäure

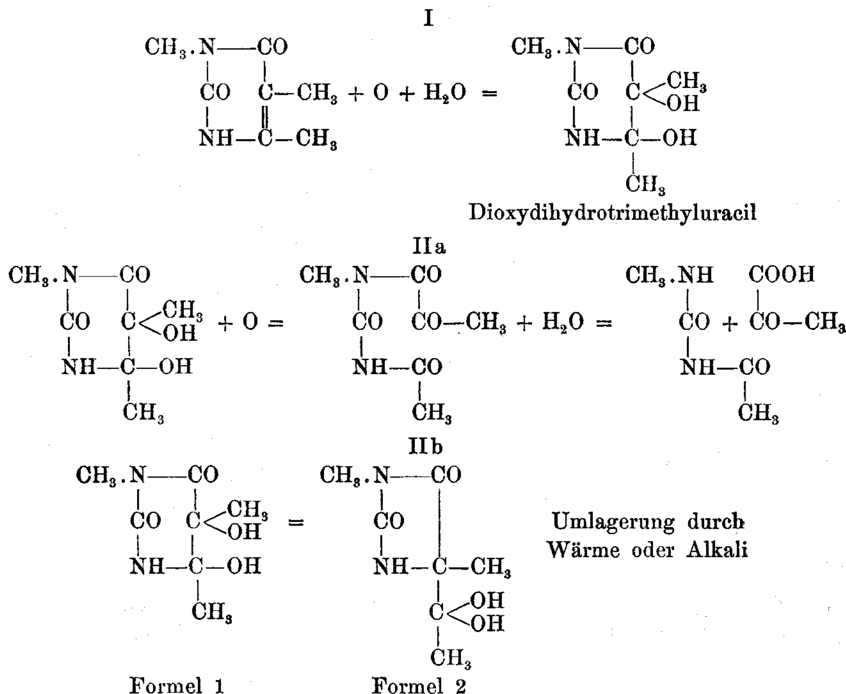
0,2 g aus Theobromin gewonnene Methylparabansäure wurden in 25 ccm Alkohol gelöst und dazu 7,8 ccm $^{n}/_{5}$ alkoholische Kalilauge getröpfelt.

Nach einstündigem Stehen wurde die Lösung mit einem Tropfen Salzsäure neutralisiert, im Vakuum zur Trockne gebracht, der Rückstand mit 1 ccm Wasser aufgenommen und stark angesäuert. Es fielen 0,08 g Krystalle vom Zersetzungspunkt 190—192°. Eine Mischung mit der aus Dimethyluracil gewonnenen Methyloxalursäure zeigte denselben Zersetzungspunkt. Die Krystalle besaßen denselben Habitus wie diejenigen der bekannten Säure; der Winkel der Auslöschungsrichtung mit der Längsrichtung der Krystalle betrug im Mittel 25,5° (statt 26°). Die beiden Säuren sind demnach als identisch anzusehen.

III. Über das Verhalten von 1,4,5-Trimethyluracil gegen Kaliumpermanganat und gegen Brom;

von *Karl Bremer*.

Die in dieser Abhandlung besprochene Untersuchung des 1,4,5-Trimethyluracils wurde ausgeführt, um zu erfahren, wie das Verhalten des Methyluracils gegen Oxydationsmittel durch Einführung eines Methyls in Stellung 5 beeinflußt wird. Verlief die Einwirkung von Kaliumpermanganat ähnlich der auf Methyluracil[1]), so waren folgende Vorgänge zu erwarten.



Danach wären also in der Kälte Methylacetylharnstoff und Brenztraubensäure, in der Hitze aber ein Di-

[1]) Diese Annalen **343**, 151 (1905).

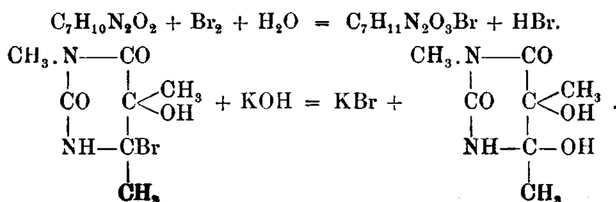
methylacetylhydantoin oder dessen Oxydationsprodukte zu erwarten gewesen. Der Versuch zeigte nun, daß die Oxydation in der Hitze und in der Kälte ganz gleichartig verläuft. In beiden Fällen wurden nur Methylacetylharnstoff und sirupförmige Produkte erhalten, aus denen sich außer Oxalsäure keine einheitlichen Verbindungen isolieren ließen. Brenztraubensäure war durch essigsaures Phenylhydrazin weder sofort nach der Oxydation noch im Eindampfrückstande nachzuweisen. Dagegen wurde stets Oxalsäure gefunden; möglicherweise wird die Brenztraubensäure also sofort weiter oxydiert. Außerdem traten sehr geringe Mengen von Methyloxalursäure auf, welche auch nur einer weitergehenden Oxydation ihre Entstehung verdanken können.

Trotzdem verbraucht das Trimethyluracil nur 2 At. Sauerstoff. Verwendet man weniger Permanganat, so bleibt ein Teil des Ausgangsmaterials unangegriffen; mehr Permanganat, wird nur äußerst langsam entfärbt. Da nun die Bildung von Oxalsäure und Methyloxalursäure viel Sauerstoff beansprucht, so muß noch ein Oxydationsprodukt entstanden sein, zu dessen Bildung nur 1 At. Sauerstoff nötig ist. Als solches käme das Dimethylacetylhydantoin in Frage, doch konnte aus den sirupförmigen Rückständen der vom Methylacetylharnstoff befreiten Laugen, wie schon erwähnt, weder durch Lösungsmittel noch durch Phenylhydrazin etwas anderes als Oxalsäure isoliert werden.

Um die Eigenschaften des bei der Oxydation mit 1 At. Sauerstoff vermutlich zunächst entstehenden *Dioxydihydrotrimethyluracils* kennen zu lernen, wurde versucht, es auf ähnliche Weise darzustellen, wie Behrend und Beer das Trioxydihydromethyluracil[1]) gewonnen haben, nämlich durch Behandeln von 1,4,5-Trimethyluracil mit Bromwasser und Ersatz des Broms in dem zu erwartenden Bromoxydihydrotrimethyluracil durch Hydroxyl vermittelst Alkali.

[1]) Diese Annalen **343**, 133, 140 (1905).

$$C_7H_{10}N_2O_2 + Br_2 + H_2O = C_7H_{11}N_2O_3Br + HBr.$$



Das Bromoxydihydrotrimethyluracil war leicht zu erhalten; seine Umwandlungsprodukte sollen im zweiten Teile der Arbeit besprochen werden; hier soll zunächst nur sein Verhalten gegen Alkali erörtert werden.

Beim Behandeln mit einem Äquivalente Kalilauge und Einengen der Lösung im Vakuum über Schwefelsäure bilden sich große wasserhelle Krystalle, die bei 165° schmelzen und die Zusammensetzung $C_7H_{12}N_2O_4$ besitzen. Die Reaktion verläuft also wie erwartet. Die Frage, ob der Körper das Dioxydihydrotrimethyluracil (Formel 1 unter IIb weiter oben) oder das isomere Dimethylacetylhydantoin (Formel 2) darstellt, konnte nicht mit Sicherheit entschieden werden. Für die Formel 2 spricht der Umstand, daß sich der Körper durch Erwärmen mit Alkali nicht in einen isomeren umlagern ließ; die Lösung ergab allerdings beim Einengen zunächst keine Krystalle sondern einen Sirup, der auch durch Kochen der neutralen wäßrigen Lösung erhalten wurde. Nach wochenlangem Stehen schieden sich jedoch die Krystalle mit unveränderten Eigenschaften daraus ab. Ferner spricht für Formel 2 der Umstand, daß der Körper selbst in der Hitze von Permanganat nur äußerst schwierig angegriffen wird. Ein Körper von der Formel 1 sollte dagegen leicht oxydierbar sein.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wurde ein Monoacetat erhalten, während nach beiden Formeln ein Diacetat zu erwarten gewesen wäre.

Mit Phenylhydrazin gab der Körper unter Austritt von 1 Mol. Wasser eine Verbindung, welche bei Gegenwart von überschüssigem Alkali Fehlingsche Lösung in der Kälte nicht reduzierte, wohl aber nach dem Er-

hitzen mit Natronlauge und Erkalten der Lösung. Stärker noch trat die Reaktion ein, wenn der Körper mit verdünnter Salzsäure erwärmt war.

Ein Phenylhydrazinsalz lag danach sicher nicht vor; die Abspaltung von Phenylhydrazin durch Natronlauge in der Wärme deutet eher auf ein Hydrazid, dessen Entstehung aus einer Verbindung von der Formel 1 leicht verständlich ist, als auf ein Hydrazon.

Von einem Körper von der Formel 2 sollte man die Bildung eines Hydrazons unter Austritt von 2 Mol. Wasser erwarten; doch ist zu beachten, daß auch das Trioxydihydromethyluracil kein Hydrazon sondern ein Hydrazid bildet.[1]) Ausschlaggebend für die Formel 2 dürfte die Beständigkeit gegen Kaliumpermanganat sein. Vermutlich bildet sich der Körper auch bei der Oxydation des 1,4,5-Trimethyluracils mit Permanganat; dann wäre es erklärlich, daß dabei nur 2 At. Sauerstoff verbraucht werden. Zum Teil wird die Reaktion nach Gleichung I und IIa verlaufen, wobei zunächst 2 Atome und dann zur Bildung von Methyloxalursäure und Oxalsäure weitere Mengen Sauerstoff verbraucht werden. Ein Teil des Trimethyluracils wird aber nur 1 At. Sauerstoff beanspruchen, indem sich die Reaktion nach I und IIb abspielt.

Daß der Körper aus den Produkten der Oxydation nicht isoliert werden konnte, ist erklärlich, da er in unreinem Zustande nur sehr schwer und langsam krystallisiert.

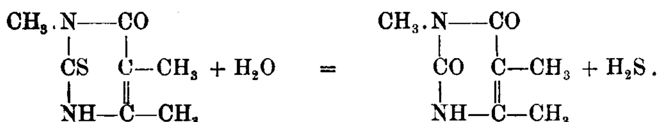
Darstellung des 1,4,5-Trimethyluracils.

Das 1,4,5-Trimethyluracil wurde durch Entschwefelung des 1,4,5-Trimethylthiouracils bereitet, welches Hennicke[2]) durch Kondensation von Methylsenföl mit α-Methyl-β-aminocrotonsäureester erhielt.

---

[1]) Diese Annalen **343**, 145 (1905).

[2]) Diese Annalen **344**, 29 (1905).



Methylsenföl wurde im wesentlichen nach der von Hecht[1]) für die Bereitung von Propylsenföl angegebenen Vorschrift dargestellt. Eine etwa 15prozentige Lösung von Methylamin in 95prozentigem Alkohol wurde mit Schwefelkohlenstoff bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion versetzt. Gute Kühlung und Vermeidung eines Überschusses von Schwefelkohlenstoff erwies sich für die Erzielung befriedigender Ausbeuten (40 Proz. der berechneten) als nötig. Die Lösung wurde mit Quecksilberchlorid gefällt und der Niederschlag im Dampfstrom destilliert.

Versuche, das Methylsenföl nach Hofmanns Angaben[2]) durch Umlagerung von Methylrhodanid darzustellen, gaben schlechte Ausbeuten.

1,4,5-Trimethylthiouracil.

Beim Arbeiten nach Hennickes Vorschrift wurden statt der angegebenen 80 Proz. der theoretischen Ausbeute an Trimethylthiouracil nur 25 Proz. erhalten. Es wurden deshalb Kondensationsversuche unter den verschiedensten Bedingungen gemacht. Die größte Ausbeute wurde bei folgendem Verfahren erzielt:

Äquimolekulare Mengen von Ester und Senföl wurden im Wasserbade auf 55—60° erhitzt. Die Masse erstarrte zu einem weißen Produkt, das noch 24 Stunden in den Eischrank gestellt wurde. Dann wurden die Krystalle abgesaugt, und das Filtrat noch einmal auf etwa 70° erhitzt, wobei die Masse wieder erstarrte. Die Krystalle wurden mit Äther gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert, aus dem sie sich als verfilzte Nädelchen vom Schmelzp. 254—255° abschieden. Die Ausbeute betrug

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 282 (1890).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 1350 (1880).

45—50 Proz. der theoretischen. Als Nebenprodukt bildete sich ein braunes Öl, das nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte.

1 g Trimethylthiouracil wurde mit der fünffachen Menge konz. Salzsäure im Schießofen 2 Stunden auf 155—160° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde eingedampft, der Rückstand aus heißem Wasser umkrystallisiert. Die Krystalle schmolzen bei 220—221° und enthielten keinen Schwefel mehr. Die Ausbeute an *Trimethyluracil* betrug 0,6 g = 78 Proz. der berechneten.

Bequemer erhält man den Körper nach folgendem Verfahren: 10 g Trimethylthiouracil werden mit 60 ccm 65 prozentiger Schwefelsäure im Kolben mit angeschmolzenem Steigrohr im Ölbade erhitzt. Wenn die Temperatur im Bade auf 150° gestiegen ist, beginnt das Gemisch unter Entwickelung schwefliger Säure zu schäumen. Die Temperatur wird jetzt auf 150—160° gehalten; die bis dahin klare Flüssigkeit wird durch ausgeschiedenen Schwefel getrübt. Nach etwa 45 Minuten hat sich der Schwefel zusammengeballt und schwimmt in Tröpfchen auf der jetzt nicht mehr spritzenden Flüssigkeit. Die Lösung wird nun in eine Porzellanschale gegossen und mit ungefähr der dreifachen Menge Wasser versetzt. Beim Erkalten erstarrt die ganze Masse zu einem dicken Krystallbrei, der aus heißem Wasser umkrystallisiert wird. Ausbeute 7,2 g = 80 Proz. der theoretischen. Schmelzp. 222—223°.

I. 0,1870 g gaben 0,3716 CO_2 und 0,1158 H_2O.
II. 0,2054 g „ 0,4110 CO_2 „ 0,1262 H_2O.
III. 0,1932 g „ 29,4 ccm Stickgas bei 16° u. 766 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_{10}N_2O_2$	Gef. I	II	III
C	54,54	54,20	54,57	—
H	6,49	6,92	6,87	—
N	18,18	—	—	17,87

Oxydation des Trimethyluracils mit Kaliumpermanganat.

1. *Oxydation mit 1 At. Sauerstoff.* 2 g Trimethyluracil, in 200 ccm Wasser gelöst, wurden bei Zimmertemperatur

langsam unter Umrühren mit 1,3 g Kaliumpermanganat — entsprechend 1 At. Sauerstoff — in 5prozentiger Lösung versetzt. Das schwach alkalische Filtrat vom Braunstein wurde mit Salzsäure genau neutralisiert und eingedampft, bei den ersten Versuchen auf dem Wasserbade, bei den späteren im Vakuum über Schwefelsäure. Die Menge des gewonnenen Methylacetylharnstoffs war in beiden Fällen dieselbe, nur ließ er sich in letzterem Falle leichter isolieren. Beim Eindampfen auf etwa 10 ccm schieden sich 0,6 g unverändertes Ausgangsmaterial ab. Schmelzp. 222—223°. Das im Vakuum verdampfte Filtrat hinterließ einen meist braun gefärbten, dicken Sirup, in welchem Krystalle von Methylacetylharnstoff eingebettet waren. Durch Ablaufenlassen, Absaugen und Auswaschen mit sehr wenig Wasser wurden 0,3 g Krystalle erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus sehr wenig Wasser ziemlich scharf bei 178° schmolzen und durch die Mischprobe als Methylacetylharnstoff nachgewiesen wurden. Das Filtrat wurde wieder zur Trockne gebracht und mit absolutem Alkohol ausgekocht, um den Sirup vom Chlorkalium zu trennen. Nach Verdampfen des Alkohols wurden 0,9 g Sirup erhalten, der auch bei langem Stehen nicht krystallisierte. Salzsäure gab keine Ausscheidung einer schwer löslichen Säure; Eisenchlorid gab eine violette Färbung.

Einige weitere Oxydationen, welche bei 80°, sowie mit oder ohne Zusatz der $^1/_3$ Mol. entsprechenden Menge Kali ausgeführt wurden, führten, abgesehen von geringen Änderungen der Ausbeuten, zu demselben Ergebnis.

Oxydation mit 2 Atomen Sauerstoff. Die Versuche wurden ebenso angeordnet, wie die früheren, nur wurde die doppelte Menge Kaliumpermanganat, 2,7 g, verwendet. Das genau neutralisierte Filtrat vom Braunstein wurde im Vakuum über Schwefelsäure zur Trockne gebracht. Der Rückstand, welcher aus Krystallen und Sirup bestand, wurde wiederholt mit absolutem Alkohol ausgekocht. Aus der Lösung schied sich ein gallertartiger

Niederschlag aus, der abfiltriert wurde. Gewicht 0,1 g. Die Lösung des Niederschlages in Wasser gab nach Zusatz von Salzsäure eine schwerlösliche organische Säure, die durch den bei 178° liegenden Zersetzungspunkt, die Oxalursäurereaktion[1]) und die krystallographische Untersuchung[2]) als Methyloxalursäure erkannt wurde. Die flachen Nadeln waren unter einem Winkel von 64° schief abgeschnitten. Die Richtung größter optischer Elastizität, im stumpfen Winkel gelegen, schloß mit der Längsrichtung einen Winkel von 26° ein. Sehr häufig wurden Zwillinge beobachtet, bei denen die Nadeln mit der am spitzen Winkel gelegenen Längskante zusammengewachsen waren.

Das Filtrat vom methyloxalursauren Kali hinterließ beim Verdunsten einen von Krystallen durchsetzten Sirup. Die in der oben beschriebenen Weise isolierten Krystalle (0,6 g) bestanden aus Methylacetylharnstoff. Schmelzpunkt 178—179°. Die Mischprobe mit einem Vergleichspräparat zeigte denselben Schmelzpunkt. Dann blieben noch 1,2 g als zäher Sirup zurück. Brenztraubensäure war nicht darin nachzuweisen, essigsaures Phenylhydrazin gab keine Fällung. Auch sofort nach der Oxydation wurde das Filtrat vom Braunstein mit essigsaurem Phenylhydrazin geprüft, doch konnte keine Brenztraubensäure aufgefunden werden. Ein zuweilen entstehender Niederschlag bestand aus oxalsaurem Phenylhydrazin. Oxalsäure war stets schon vor dem Eindampfen vorhanden.

Bei Abänderung der Versuchsbedingungen wurde in keinem Falle etwas Neues gefunden. Oxydationen bei höherer Temperatur und auch die mit oder ohne Zusatz der $^1/_3$ Mol. Kali entsprechenden Menge Lauge angestellten Versuche ergaben dasselbe Resultat. Ebenso verliefen die Versuche, bei denen Kaliumbicarbonat zu-

---

[1]) Diese Annalen **323**, 186 (1902).

[2]) Diese Annalen **323**, 167 (1902).

gesetzt wurde, um das Auftreten von freiem Alkali zu verhindern.

Wurde mit der 3 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumpermanganat bei 35° oxydiert, so wurde das Oxydationsmittel auch bei längerer Einwirkung nicht verbraucht. Aus der mit Wasserstoffsuperoxyd entfärbten Lösung wurden wieder nur Methylacetylharnstoff, Methyloxalursäure, Oxalsäure und Sirup gewonnen.

4,5-Dioxydihydro-1,4,5-trimethyluracil.

Das weiter unten beschriebene Bromoxytrimethyluracil wurde unter Beobachtung der von Behrend und Grünewald[1]) angegebenen Vorsichtsmaßregeln in Dioxydihydrotrimethyluracil übergeführt.

4,8 g Bromoxytrimethyluracil wurden in etwa 20 ccm Wasser aufgeschlämmt und eine 5 prozentige Lösung von etwa $^2/_5$ der erforderlichen Menge (1 Mol.) des Kaliumhydroxydes tropfenweise unter guter Kühlung und stetigem Umrühren hinzugefügt. Nach dem Absitzen des ungelösten Bromoxytrimethyluracils wurde die überstehende Flüssigkeit durch ein Filter dekantiert. Der Rückstand wurde nochmals in 20 ccm Wasser aufgeschlämmt und mit $^2/_5$ der Kalilauge in derselben Weise behandelt. Der noch vorhandene Rest ging auf Zusatz von 15 ccm Wasser und dem letzten Fünftel der Lauge fast völlig in Lösung. Die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum über Schwefelsäure auf etwa 5 ccm eingeengt. Dabei schieden sich große wasserhelle Krystalle aus, die mit wenig Wasser gewaschen wurden. Bei einigen späteren Versuchen wurden die Lösungen im Vakuum ganz zur Trockne gebracht und die mechanisch ausgelesenen großen Krystalle einmal aus Wasser umkrystallisiert. Sie schmolzen bei 165° und waren in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Äther, Benzol und Petroläther schwerer löslich.

I. 0,1716 g gaben 0,2818 CO_2 und 0,0959 H_2O.
II. 0,1872 g „ 0,3055 CO_2 „ 0,1050 H_2O.
III. 0,1947 g „ 25,1 ccm Stickgas bei 15° u. 765 mm Druck.

[1]) Diese Annalen **323**, 196 (1902).

	Ber. für $C_7H_{12}N_2O_4$	Gef. I	II	III
C	44,68	44,79	44,51	—
H	6,38	6,21	6,23	—
N	14,90	—	-	15,18

Beim Erwärmen in schwach alkoholischer Lösung oder beim Kochen mit Wasser wurde der Körper nicht verändert. Die eingedampften Lösungen hinterließen zwar zunächst nur Sirup; doch krystallisierte bei wochenlangem Stehen das Ausgangsmaterial wieder aus. Von Kaliumpermanganat wurde der Körper selbst beim Kochen der Lösung nur äußerst langsam angegriffen.

Acetyldioxydihydrotrimethyluracil.

0,8 g Dioxydihydrotrimethyluracil wurden in 4 ccm kochendem Essigsäureanhydrid gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde mit etwas Wasser versetzt und eingedampft. Es schieden sich 0,9 g mit wenig Sirup vermischte Krystalle ab. Sie waren sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; schwer löslich in Äther, Benzol und Petroläther. Aus sehr wenig Wasser umkrystallisiert und mit Äther ausgewaschen, wogen sie 0,3 g. Schmelzp. 135—150°.

I. 0,1380 g gaben 0,2383 CO_2 und 0,0794 H_2O.
II. 0,1490 g „ 16,0 ccm Stickgas bei 16° u. 737 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{14}N_2O_5$	Gef. I	II
C	46,95	47,10	—
H	6,09	6,40	—
N	12,17	—	12,13

Phenylhydrazinderivat des Dioxydihydrotrimethyluracils.

0,7 g Dioxydihydrotrimethyluracil wurden in etwa 3 ccm Wasser gelöst und mit der einem Mol entsprechenden Menge Phenylhydrazin (0,42 g) versetzt Nach etwa 4 Stunden schieden sich allmählich 0,6 g nadelförmige Krystalle vom Schmelzp. 135—150° aus. Dieselben waren in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, in Äther schwer löslich. Sie wurden fein zerrieben, gut mit Äther

gewaschen, um überschüssiges Phenylhydrazin zu entfernen. Der Sinterpunkt lag dann bei 145°, der Schmelzpunkt bei 155—158°.

I. 0,1398 g gaben 0,2886 CO_2 und 0,0860 H_2O.
II. 0,1270 g „ 21,7 ccm Stickgas bei 16° u. 757 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{18}N_4O_3$	Gef. I	Gef. II
C	56,12	56,30	—
H	6,48	6,84	—
N	20,14	—	19,83

Die mit Natronlauge versetzte Lösung des Körpers reduzierte Fehlingsche Lösung in der Kälte auch nach längerer Zeit nicht. Ein Phenylhydrazinsalz lag demnach nicht vor. Wurde die alkalische Lösung gekocht und nach dem Erkalten mit Fehlingscher Lösung versetzt, so trat, wenn auch nicht augenblicklich, Reduktion ein. Nach dem Kochen mit Salzsäure wurde Fehlingsche Lösung in der Kälte sofort reduziert. Die Abspaltung von Phenylhydrazin durch Kochen mit Natronlauge spricht eher für das Vorliegen eines Hydrazids als eines Hydrazons; damit steht auch die Zusammensetzung im Einklang; wenn man den Körper als Hydrazon auffaßt, so muß man 1 Mol. Krystallwasser darin annehmen. Das ist aber sehr unwahrscheinlich, denn beim Trocknen bei 110° spaltet es kein Wasser ab. Die Bülowsche Reaktion auf Hydrazide versagte in diesem Falle: statt einer roten, trat eine braunrote, wenig intensive Farbe auf. Es ist allerdings zu beachten, daß jedenfalls kein eigentliches Säurehydrazid vorlag.

4,5-Dimethyl-1-phenyluracil.

In der Hoffnung, daß die Oxydation des 4,5-Dimethyl-1-phenyluracils leichter faßbare Produkte ergeben würde als die des Trimethyluracils, wurde dieser Körper durch Entschwefelung des von Hennicke[1]) beschriebenen Dimethylphenylthiouracils dargestellt. Der Ersatz des

[1]) Diese Annalen **344**, 20 (1906).

Schwefels durch Sauerstoff geschah in derselben Weise wie bei der Bereitung des Trimethyluracils durch Erhitzen mit Schwefelsäure. Die Ausbeute betrug 64 Proz. der berechneten.

In viel einfacherer Weise wurde der Körper durch Kondensation von Phenylisocyanat mit α-Methyl-β-aminocrotonsäureester und Verseifung des entstandenen Phenyluraminomethylcrotonsäureesters gewonnen.[1])

$$
\begin{array}{llcllcll}
C_6H_5N & COOC_2H_5 & & C_6H_5NH & COOC_2H_5 & & C_6H_5N\text{——} & CO \\
\| & | & & | & | & & | & | \\
CO + & C{-}CH_3 & = & CO & C{-}CH_3 & = & CO & C{-}CH_3 + C_2HOH. \\
 & \| & & | & \| & & | & \| \\
NH_2{-} & C{-}CH_3 & & NH{-} & C{-}CH_3 & & NH{-} & C.CH_3
\end{array}
$$

15 g gut getrockneter Methylaminocrotonsäureäthylester wurden mit 15 ccm trocknem Äther übergossen und mit 10 g Phenylcyanat versetzt. Der Ester löste sich auf, und nach einigem Stehen erwärmte sich das Gemisch stark, während der Geruch des Cyanats verschwand. Nach einigen Stunden wurde noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Die beim Erkalten ausfallenden Krystalle, welche jedenfalls aus Phenyluraminomethylcrotonsäureäthylester bestanden, wurden mit Äther gewaschen, sie sinterten bei 118° und schmolzen bei 120—121°. Sie wurden in 5 prozentiger warmer Kalilauge gelöst und filtriert. Auf Zusatz von Salzsäure schieden sich Krystalle von *Phenyldimethyluracil* aus, die bei 235° schmolzen.

I. 0,1636 g gaben 0,3980 CO_2 und 0,0803 H_2O.
II. 0,2037 g „ 22,8 ccm Stickgas bei 16° u. 756 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{12}N_2O_2$	Gef. I	Gef. II
C	66,68	66,35	—
H	5,55	5,43	—
N	12,96	—	12,80

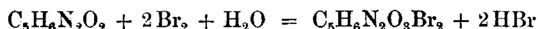
Eine glatte Oxydation des Körpers mittelst Kaliumpermanganat ließ sich wegen der geringen Löslichkeit in Wasser nicht durchführen.

---

[1]) Diese Annalen **314**, 209 (1901).

Verhalten des 1,4,5-Trimethyluracils gegen Brom.

Methyluracil wird durch Bromwasser in Dibromoxymethyluracil übergeführt[1]), welches durch Kochen mit Alkohol zu Brommethyluracil reduziert wird.[2])

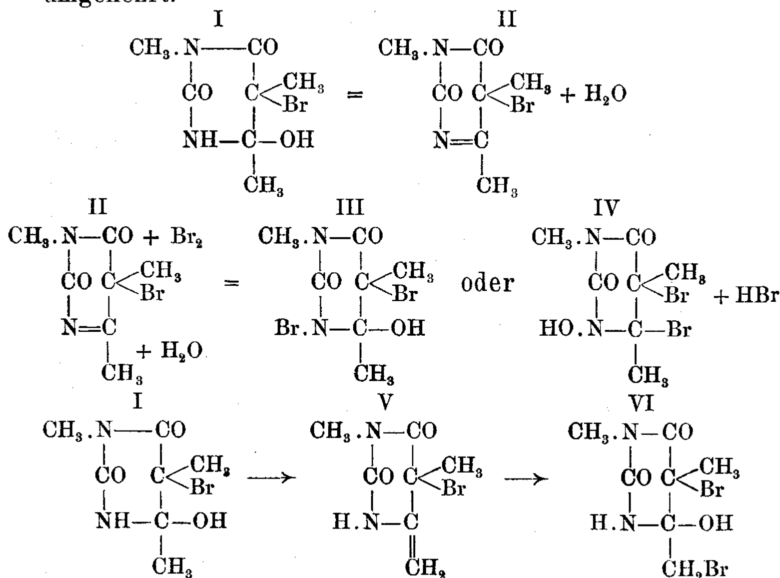


$$C_5H_6N_2O_2 + 2\,Br_2 + H_2O = C_5H_6N_2O_3Br_2 + 2\,HBr$$



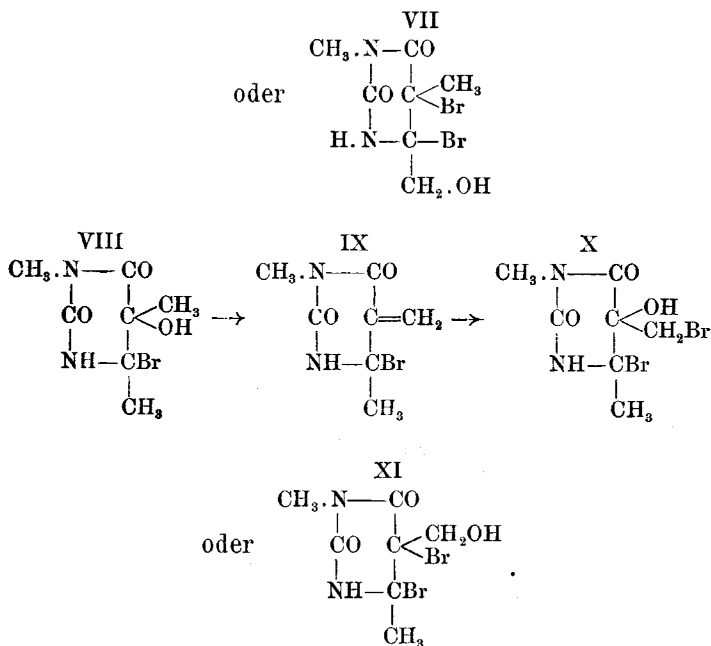
$$C_5H_6N_2O_3Br_2 + C_2H_6O = C_5H_5N_2O_2Br + C_2H_4O + HBr + H_2O\,.$$

Auf das Trimethyluracil wirkt Bromwasser in ähnlicher Weise ein, indem Brom und Hydroxyl angelagert werden. Das Produkt wird aber durch Alkohol nicht reduziert, sondern unter Wasserabspaltung in eine ungesättigte Verbindung verwandelt, welche man auch durch Erhitzen ohne Lösungsmittel auf 130° erhalten kann. Diese lagert beim Behandeln mit Bromwasser neuerdings unterbromige Säure an. Man kann für diese Körper verschiedene Konstitutionsformeln annehmen, je nachdem man annimmt, daß das Trimethyluracil Hydroxyl in Stellung 4 und Brom in Stellung 5 anlagert oder umgekehrt.

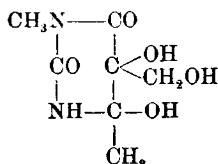


[1]) Diese Annalen **229**, 18 (1885).

[2]) Diese Annalen **236**, 58 (1886).

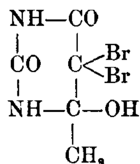


Von diesen Formeln sind zunächst die unter IV, VII, XI für das Produkt der zweiten Bromierung gegebenen auszuschließen, weil dies beim Erhitzen nochmals Wasser abspaltet und in eine ungesättigte Verbindung übergeht, die wiederum unterbromige Säure anlagert. Ferner fällt Formel III weg, weil der Körper aus angesäuerter Jodkalilösung kein Jod freimacht, was von einem Bromstickstoffderivat zu erwarten wäre. Dadurch ist dann auch Formel II für die ungesättigte Verbindung ausgeschlossen. Zwischen den Formeln VI und X ist nicht mit Sicherheit zu entscheiden. Das Produkt der zweiten Bromierung gibt an Alkali in der Kälte alles Brom ab und man sollte nach aller Analogie erwarten, daß bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung Methylacetylharnstoff entstände, wenn das Produkt der Umsetzung mit Alkali die der Formel X entsprechende Zusammensetzung



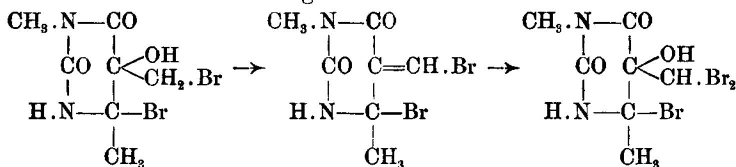
besäße. Tatsächlich entsteht keine Spur von Methylacetylharnstoff, doch kann dieser negative Befund wegen der möglichen Umlagerungen nicht als entscheidender Beweis gegen die Formel X gelten. Man vergleiche hierzu das in der Einleitung über die Oxydation des Trimethyluracils Gesagte.

Für die Formel X spricht hiergegen, daß das Dibromoxydihydromethyluracil beim Erhitzen für sich oder mit Alkohol kein Wasser abzuspalten vermag, wie besondere Versuche ergaben. Da die Formel des Dibromoxydihydromethyluracils



dadurch bewiesen ist, daß es bei der Oxydation mit Salpetersäure Dibrombarbitursäure liefert[1]), so scheint es, daß der in Stellung 4 befindlichen Methylgruppe die Fähigkeit, sich an der Wasserabspaltung zu beteiligen, abgeht. Dann bleiben aber die unter VIII, IX und X gegebenen Formeln die wahrscheinlichsten und diese sollen denn auch im folgenden angewendet werden.

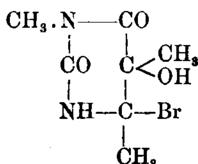
Das Bromierungsprodukt X spaltet, wie schon erwähnt, beim Erhitzen auf 100—110° nochmals Wasser ab und diese ungesättigte Verbindung verbindet sich wieder mit unterbromiger Säure.



[1]) Diese Annalen **236**, 62 (1886).

Die Versuche, diesem Körper nochmals Wasser zu entziehen und dann durch Anlagerung von unterbromiger Säure die völlige Bromierung der Methylgruppe durchzuführen, scheiterten daran, daß die Wasserabspaltung sich nicht ohne weitergehende Zersetzung durchführen ließ.

Bromoxydihydrotrimethyluracil,



Bei der Darstellung des Bromoxydihydrotrimethyluracils ist dafür zu sorgen, daß das Brom hinreichend lange oder bei höherer Temperatur zur Einwirkung gelangt. Nach einer Reihe von Versuchen, bei denen stets Präparate erhalten wurden, die zu wenig Brom (23,92—28,97 Proz. statt 31,87 Proz.) enthielten, wurde folgendermaßen verfahren:

1,5 g fein zerriebenes Trimethyluracil wurden mit Wasser übergossen und mit der berechneten Menge Brom unter gutem Umrühren allmählich versetzt; dann wurde im Wasserbad erhitzt und Brom im Überschuß eingetragen. Beim Abkühlen schieden sich Nadeln aus, die aus heißem Wasser umkrystallisiert wurden. Sie sinterten bei 120° und schmolzen bei 127°.

0,4516 g gaben 0,3428 AgBr, entsprechend 32,30 Br.
Ber. für $C_7H_{11}N_2O_3Br$: 31,87.

Weitere Versuche zeigten, daß die vollständige Bromierung auch in der Kälte erreicht werden kann.

4 g Trimethyluracil wurden fein gepulvert und mit etwa 20 ccm Wasser im Becherglas gut verrieben. Dann wurde im direkten Sonnenlichte unter gutem Umrühren Brom eingetragen, bis die rote Farbe längere Zeit bestehen blieb. Verbraucht 5 g Brom statt der berechneten 4,5 g. Dann wurde noch ein kleiner Überschuß zugesetzt. Nach 12 Stunden war die Lösung wieder

wasserhell geworden. Nun wurde nochmals mit Brom digeriert, die schwere Krystallmasse abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 6,1 g statt der berechneten 6,5 g. Sinterungspunkt 120°. Schmelzp. 125°.

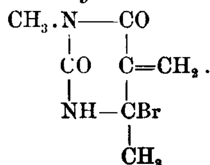
Bei allen hier beschriebenen bromierten Verbindungen ist der Schmelzpunkt nicht scharf, da entweder Wasserabspaltung erfolgt oder bei den ungesättigten Verbindungen Zersetzung eintritt.

I.	0,1918 g	gaben	0,2396 CO_2 und 0,0793 H_2O.
II.	0,1705 g	„	0,2168 CO_2 „ 0,0710 H_2O.
III.	0,1813 g	„	17,6 ccm Stickgas bei 14° u. 768 mm Druck.
IV.	0,2107 g	„	0,1595 AgBr.
V.	0,1900 g	„	0,1440 AgBr.[1])

	Ber. für $C_7H_{11}N_2O_3Br$	Gef. I	II	III	IV	V
C	33,47	34,07	33,89	—	—	—
H	4,38	4,59	4,63	—	—	—
N	11,16	—	—	11,53	—	—
Br	31,87	—	—	—	32,21	32,25

Beim Kochen mit Alkohol gab das Bromoxydihydrotrimethyluracil nicht wie das Dibromoxydihydromethyluracil unterbromige Säure ab. Aldehydgeruch war nicht zu bemerken. Dagegen bildete sich unter Abspaltung von Wasser eine ungesättigte bei 195° schmelzende Substanz, die auch durch Erhitzen des trocknen Bromoxydihydrotrimethyluracils gewonnen werden konnte.

1,4-Dimethyl-5-methylen-4-bromdihydrouracil,



Nach einigen Versuchen wurde dasselbe auf folgende Weise dargestellt.

---

[1]) Die Bestimmungen wurden entweder durch Erwärmen der Substanz mit Ammoniak und Fällen der angesäuerten Lösung mit Silbernitrat oder nach Carius ausgeführt. In beiden Fällen wurden übereinstimmende Werte gefunden.

Das Bromoxydihydrotrimethyluracil wurde im Trockenschrank zuerst auf 95°, dann ganz allmählich auf höchstens 115° erhitzt, bis keine nennenswerte Gewichtsabnahme mehr erfolgte.

I. 8,3668 g hatten nach dreistündigem Erhitzen auf 95—100° 0,6446 g, nach weiterem einstündigem Erhitzen auf 100 bis 105° 0,6452 g verloren.

II. 5,5410 g hatten nach zweistündigem Erhitzen auf 105° 0,4176 g, nach weiterem einstündigem Erhitzen auf 115° 0,4196 g verloren.

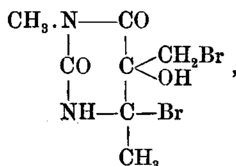
	Ber. für $C_7H_{11}N_2O_3Br$	Gef. I	II
H_2O	7,2	7,5	7,5

Die erhitzte Substanz wurde aus Benzol oder verdünntem Alkohol umkrystallisiert; sie sinterte dann bei 170° und war bei 195° geschmolzen.

I. 0,1987 g gaben 0,2618 CO_2 und 0,0697 H_2O.
II. 0,1795 g „ 19,0 ccm Stickgas bei 14° u. 764 mm Druck.
III. 0,2329 g „ 0,1857 AgBr.
IV. 0,2114 g „ 0,1695 AgBr.[1])

	Ber. für $C_7H_9N_2O_2Br$	Gef. I	II	III	IV
C	36,05	35,94	—	—	—
H	3,86	3,89	—	—	—
N	12,88	—	12,43	—	—
Br	34,33	—	—	33,93	34,12

1, 4-Dimethyl-5-brommethyl-4-brom-5-oxydihydrouracil,



1,3 g des zuletzt beschriebenen Körpers wurden genau in derselben Weise bromiert, wie bei der Darstellung des Bromoxydihydrotrimethyluracils angegeben. Das Brom

---

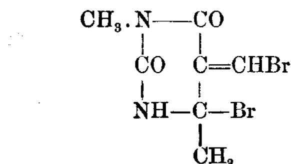
[1]) Die Brombestimmung konnte durch Lösen der Substanz in Ammoniak und Fällen der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung mit Silbernitrat ausgeführt werden.

wurde leicht aufgenommen; verbraucht wurde 1 g Brom statt der berechneten 0,9 g. Die Ausbeute betrug 1,7 g, entsprechend 92 Proz. der berechneten 1,85 g. Die Krystalle sinterten bei 145° und schmolzen bei 150—151°. Aus essigsaurer Lösung von Jodkalium machte die Substanz kein Jod frei. Ein Bromstickstoffderivat konnte hiernach nicht vorliegen.

I. 0,1982 g gaben 0,1910 CO_2 und 0,0669 H_2O.
II. 0,2167 g „ 0,2028 CO_2 „ 0,0679 H_2O.
III. 0,2058 g „ 15,2 ccm Stickgas bei 16° u. 768 mm Druck.
IV. 0,1847 g „ 0,2096 AgBr.[1])

	Ber. für $C_7H_{10}N_2O_3Br_2$	Gef. I	II	III	IV
C	25,46	26,28	25,52	—	—
H	3,03	3,75	3,48	—	—
N	8,49	—	—	8,69	—
Br	48,48	—	—	—	48,29

1,4-Dimethyl-5-brommethylen-4-bromdihydrouracil,



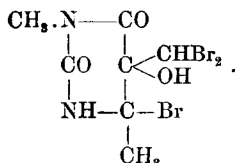
0,82 g der vorigen Verbindung wurden 3 Stunden auf 90—100° erhitzt. Die Krystalle sinterten, rochen schwach nach Brom und färbten sich bräunlich. Die Masse wurde in Alkohol gelöst, mit wenig Wasser versetzt und die Lösung im Vakuum über Schwefelsäure eingeengt. Es schieden sich gut ausgebildete, nadelförmige Krystalle aus, die ziemlich scharf bei 175—178° schmolzen. Durch Ammoniak wurde das Brom nicht vollständig herausgenommen; die Brombestimmung mußte daher nach Carius ausgeführt werden.

0,2064 g gaben 0,2062 CO_2 und 0,0548 H_2O.
0,1832 g „ 14,6 ccm Stickgas bei 16° und 760 mm Druck.
0,1813 g „ 0,2193 AgBr.

[1]) Das Brom wurde durch Lösen der Substanz in Ammoniak und Fällen der angesäuerten Lösung mit Silbernitrat ausgeführt.

	Ber. für $C_7H_8N_2O_2Br_2$	Gef.
C	26,93	27,24
H	2,56	2,95
N	8,97	9,28
Br	51,28	51,57

1,4-Dimethyl-5-dibrommethyl-4-brom-5-oxydihydrouracil,



2 g der ungesättigten Verbindung wurden in der beschriebenen Weise mit Brom und Wasser behandelt. Die zuerst entstehende braunrote schmierige Masse ging im direkten Sonnenlicht bald in weiße Krystalle über, die abgesaugt und gut ausgewaschen wurden. Aufgenommen wurden 0,8 g Brom statt der berechneten 1,0 g. Die Krystalle, die sich beim Liegen an der Sonne durch Zersetzung bräunten, wogen 2,3 g.

I. 0,2229 g gaben 0,1711 CO_2 und 0,0478 H_2O.
II. 0,1994 g „ 12,1 ccm Stickgas bei 16° u. 760 mm Druck.
III. 0,2026 g „ 0,2775 AgBr.
IV. 0,1980 g „ 0,2683 AgBr.

	Ber. für $C_7H_9N_2O_3Br_3$	Gef. I	II	III	IV
C	20,54	20,93	—	—	—
H	2,21	2,38	—	—	—
N	6,85	—	7,07	—	—
Br	58,68	—	—	58,24	57,65

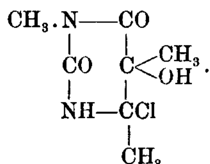
Versuche, aus dieser Verbindung nochmals Wasser abzuspalten, verliefen erfolglos, da bei 90—100° unter starkem Geruch nach Brom und Braunfärbung weitergehende Zersetzung eintrat.

Verhalten des Dibromoxydihydromethyluracils beim Erhitzen.

Im Gegensatz zum Bromoxydihydrotrimethyluracil spaltete das Dibromoxydihydromethyluracil auch bei allmählicher Steigerung der Temperatur auf 150° kein Wasser

ab, wohl aber zeigte der auftretende Bromgeruch und die Bromfärbung beginnende Zersetzung an. Nach achtstündigem Erhitzen entsprach die Gewichtsabnahme ungefähr dem Verluste von 1 Mol. Wasser, doch wurde beim Digerieren des Rückstandes mit Bromwasser kein Brom aufgenommen. Eine ungesättigte Verbindung war also nicht entstanden.

Chloroxydihydrotrimethyluracil,



Die folgenden Versuche wurden unternommen, um festzustellen, ob sich durch Einführung von Chlor statt Brom in das Trimethyluracil die aufgefundene Reihe von Halogenderivaten bis zur völligen Substitution des Wasserstoffs einer Methylgruppe durch Halogen durchführen ließe.

2 g Trimethyluracil wurden in etwa 40 ccm Wasser suspendiert und in die Suspension Chlor bis zur Sättigung eingeleitet. Nach 12 Stunden wurden die ausgeschiedenen Krystalle abgesogen und ausgewaschen. Die Ausbeute betrug nur 1,5 g, da die Chlorverbindung viel leichter in Wasser löslich war, als das entsprechende Bromderivat. Durch Einengen des Filtrates im Vakuum über Schwefelsäure ließ sich noch 1 g gewinnen. Das aus heißem Wasser umkrystallisierte Produkt schmolz bei 154—155°. Das Chlor wurde durch Lösen der Substanz in Ammoniak und Fällen mit Silbernitrat bestimmt:

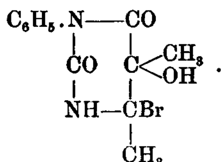
0,1826 g gaben 0,1270 AgCl, entsprechend 17,20 Cl.
Ber. für $C_7H_{11}N_2O_3Cl$: 17,19 Cl.

Die Substanz wurde im Trockenschrank auf 110° erhitzt. Von Anfang an trat Zersetzung ein unter Freiwerden von Salzsäure; nach 1 Stunde schmolz die Substanz zu einer gelben lackartigen Verbindung, die

nicht in krystallinischen Zustand übergeführt werden konnte.

Die Versuche mußten daher als erfolglos aufgegeben werden und ebensowenig ließ sich die völlige Halogenisierung einer Methylgruppe des Dimethylphenyluracils durchführen.

Bromoxydihydrodimethylphenyluracil,



Bei der Behandlung des oben beschriebenen Dimethylphenyluracils mit Brom und Wasser wurden etwa 2 g Brom verbraucht; doch wurde das Brom viel langsamer aufgenommen, als vom Trimethyluracil. Nach 24 Stunden wurden die Krystalle abgesogen, gut ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Sie wogen 3 g und schmolzen bei etwa 195°.

0,1744 g gaben 0,2947 CO_2 und 0,0682 H_2O.
0,1806 g „ 14,7 ccm Stickgas bei 17° und 756 mm Druck.
0,2843 g „ 0,1677 AgBr (nach Carius).

	Ber. für $C_{12}H_{13}N_2O_3Br$	Gef.
C	46,01	46,08
H	4,15	4,34
N	8,95	9,39
Br	25,56	25,10

Beim Trocknen des Körpers trat bereits bei 75° langsame Zersetzung unter Abspaltung von Brom ein.

Die geschmolzene Masse wurde in der Kälte nicht wieder fest und konnte auch aus Lösungen nicht krystallisiert werden.

Mitteilungen
aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald.

Untersuchungen über Oxyazokörper und Ketohydrazone;

von *K. Auwers.*

[1.—3. Mitteilung.]

(Eingelaufen am 25. Oktober 1910.)

Aus den Ergebnissen fremder und eigener Forschungen über die Konstitution der Oxyazokörper der Benzol- und Naphthalinreihe zog ich[1]) den Schluß, daß alle diese Substanzen samt ihren Derivaten tatsächlich Azoverbindungen seien, mit einziger Ausnahme der von Mac Pherson zuerst dargestellten chinoiden Acylderivate der Parareihe. Diese Ansicht hat inzwischen durch eine Anzahl neuerer Arbeiten weitere Bestätigung gefunden.

Auf der anderen Seite sprechen die auf dem Gebiete der sogenannten gemischten Azokörper gemachten Beobachtungen überwiegend dafür, daß diese Verbindungen in Wahrheit Hydrazone sind. Man hat demnach anscheinend in weitem Umfange den Gegensatz, daß sich die Hydrazonderivate von Benzo- und Naphthochinonen wenn irgend möglich in Azokörper umlagern, während jene gemischten Azoverbindungen die entgegengesetzte Umwandlung erleiden.

Zwischen diesen beiden großen Gruppen steht eine Reihe von Substanzen, die sich teils von anderen aromatischen Stammkörpern ableiten, teils von iso- oder heterocyclischen Verbindungen, die entweder den aromatischen Körpern mehr oder weniger nahe stehen, oder aber ausgesprochen hydroaromatischen Charakter besitzen. Bei einzelnen dieser Substanzen ist die Frage,

[1]) Diese Annalen **360**, 11 (1908).

ob sie den Azokörpern oder den Hydrazonen zuzurechnen seien, bereits eingehend geprüft worden, bei anderen nur flüchtig gestreift, wieder bei anderen überhaupt noch nicht erörtert.

Ich habe versucht, die Erfahrungen, die in den letzten Jahren über die Wanderungen von Säureresten im hiesigen Institut gesammelt worden sind[1]), auch für die Aufklärung der Konstitution dieser Körper zu verwerten und zu diesem Zweck eine Reihe von Untersuchungen in Angriff genommen, die zum Teil abgeschlossen sind, zum Teil noch fortlaufen. Da die Verhältnisse bei den verschiedenen Verbindungen recht ungleichartig und zum Teil verwickelt sind, wird es zweckmäßig sein, zunächst das experimentelle Material und die sich daraus ergebenden Schlüsse für jede der untersuchten Verbindungen im einzelnen niederzulegen. Die Frage nach dem Grunde der beobachteten Verschiedenheiten und den etwa bestehenden Gesetzmäßigkeiten wird erst nach Abschluß aller Versuchsreihen zu besprechen sein.

I. Über das sogenannte Phenanthrenchinonphenylhydrazon.

Mitbearbeitet von *H. Danneh l.*

Diese Verbindung sei an die Spitze gestellt, weil bei ihr die Sachlage sehr einfach und klar ist.

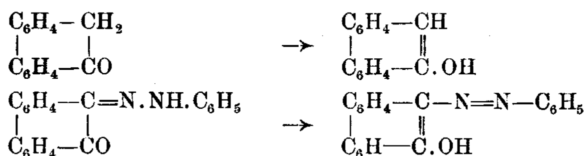
Bei der Ähnlichkeit, die im allgemeinen zwischen dem Naphthalin und dem β-Naphthochinon einerseits und dem Phenanthren mit dessen Chinon andererseits besteht, war es von vornherein nicht unwahrscheinlich, daß das zuerst von Zincke[2]) gewonnene Phenylhydrazon des Phenanthrenchinons wie das entsprechende Naphthochinonderivat ein Azokörper sei. Diese Möglichkeit ist bereits von A. Werner[3]) erwogen worden. Werner

[1]) Literatur vgl. diese Annalen **369**, 209 (1909).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 1564 (1883).

[3]) Diese Annalen **321**, 304 (1902).

wies darauf hin, daß das *Phenanthron* als ein Phenol, 10-Oxyphenanthren oder *10-Phenanthrol*, aufzufassen sei, und stellte fest, daß durch Verkuppelung dieses Phenols mit Phenyldiazoniumchlorid eine Substanz entsteht, die identisch mit dem Zinckeschen Hydrazon ist.



Eine Entscheidung zwischen der Azo- und der Hydrazonformel zu treffen, versuchte Werner nicht.

Die nähere Untersuchung des Körpers ergab folgendes:

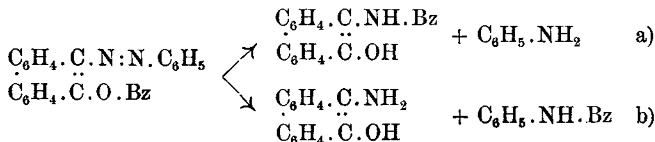
In Pyridin läßt er sich benzoylieren. Die entstandene Verbindung ist tiefer rot gefärbt als die Stammsubstanz und schmilzt bei 193—194°. Die gleiche Verbindung erhält man, wenn man Phenanthrenchinon mit asymm. Benzoylphenylhydrazin in Gegenwart von etwas Mineralsäure kondensiert. In einem der beiden Fälle muß also eine Wanderung des Benzoesäurerestes stattgefunden haben.

Daß in dem Körper das Benzoyl am Sauerstoff haftet, ließ schon die Leichtigkeit, mit der er verseift wird, vermuten, denn es genügt beispielsweise, die Substanz einige Zeit mit starker Essigsäure zu kochen, um sie in den Stammkörper zurückzuverwandeln. Indessen hat dieses Argument durch neuere Beobachtungen über die Verseifbarkeit acylierter Hydrazone (vgl. die dritte Mitteilung) an Gewicht sehr verloren.

Bewiesen wurde die Konstitution des Benzoats durch sein Verhalten gegen reduzierende Mittel. Auch bei vorsichtiger Behandlung mit Zinkstaub und Essigsäure in der Kälte konnte die zunächst zu erwartende Hydrazoverbindung nicht gefaßt werden; der Prozeß ging vielmehr regelmäßig weiter bis zur Spaltung des Moleküls. Hierbei entstanden stets als Hauptprodukte das *N-Benzoylderivat* des *9-Amino-10-oxyphenanthrens* und

Anilin. Die Identifizierung des ersteren geschah mit Hilfe eines Vergleichspräparates, das durch Benzoylierung von salzsaurem Amidooxyphenanthren in Pyridin gewonnen worden war. Ganz untergeordnet trat unter den Spaltungsprodukten Benzanilid auf; daß dementsprechend auch geringe Mengen von freiem Amidooxyphenanthren gebildet worden waren, konnte aus der Anwesenheit von etwas Phenanthrenchinon geschlossen werden, in das jene Base bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches übergegangen war.

Auf Grund der in früheren Arbeiten gegebenen Darlegungen[1]) geht aus diesem Befund mit Sicherheit hervor, daß die Benzoylverbindung ein *O-Ester* ist, der zum allergrößten Teil nach dem Schema a), zum kleinsten nach b) gespalten wird.



Als Beispiel für die Mengenverhältnisse diene die Angabe, daß bei der reduktiven Spaltung von 3 g der Benzoylverbindung 2,0 g benzoyliertes Amidooxyphenanthren erhalten wurden, d. h. 87 Proz. der Menge, die hätte entstehen müssen, wenn die Spaltung ausschließlich im Sinne von a) verlaufen wäre.

Es findet also bei der Kondensation von Phenanthrenchinon mit asymm. Benzoylphenylhydrazin die gleiche auffallende Wanderung des Säurerestes vom Stickstoff zum Sauerstoff statt, wie sie zuerst bei dem entsprechenden Versuch mit β-Naphthochinon beobachtet worden ist.

Auch die *Acetylierung* des „Phenanthrenchinonphenylhydrazons" und dessen Umsetzung mit *asymm. Acetylphenylhydrazion* liefern ein und dasselbe Produkt. Dieses *O-Acetat* ist so leicht verseifbar, daß es sich vielfach schon bei den Reinigungsversuchen ganz oder teilweise

[1]) Vgl. z. B. diese Annalen **359**, 336 (1908).

zersetzte, d. h. sich unter Abspaltung des Essigsäurerestes in das Ausgangsmaterial zurückverwandelte. Auf Reduktionsversuche wurde daher angesichts des klaren Ergebnisses, das die Untersuchung der Benzoylverbindung geliefert hatte, verzichtet.

Da somit erwiesen ist, daß die Acylderivate des angenommenen Phenanthrenchinonphenylhydrazons unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht existenzfähig sind, darf, wie in ähnlichen Fällen, der Schluß gezogen werden, daß die Stammsubstanz erst recht nicht in dieser Form bestehen kann. Die Verbindung ist daher ein echter Azokörper und rationell als *9-Benzolazo-10-phenanthrol* zu bezeichnen.

Experimentelles.

Für die Darstellung des *Benzolazophenanthrols* genügt das rohe Phenanthrenchinon des Handels. Man arbeitet zweckmäßig in essigsaurer Lösung. Beispielsweise löste man 8,3 g technisches Chinon in heißem Eisessig, fügte 5,8 g salzsaures Phenylhydrazin hinzu, kochte kurz auf und ließ dann erkalten. Es schieden sich 8,2 g Azokörper aus, der annähernd rein war. Der Schmelzpunkt reiner, mehrfach aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisierter Präparate lag bei 164—165° (Zincke: 165°; Werner: 162—163°); für die Versuche wurden meist Proben verwendet, die einige Grade tiefer schmolzen.

Benzoesäureester des Benzolazophenanthrols.

a) *Durch Benzoylierung der Stammsubstanz.* Der Azokörper wurde in dem ungefähr 25 fachen Gewicht Pyridin gelöst. Benzoylchlorid in äquimolekularer Menge wirkte bei Zimmertemperatur nur sehr langsam ein; auch bei Anwendung von 5 Molgew. Chlorid auf 1 Molgew. Phenol war nach Verlauf einiger Stunden noch unverändertes Ausgangsmaterial neben benzoyliertem Produkt vorhanden, wenn man in der Kälte arbeitete. Dagegen war die Benzoylierung binnen 3 Stunden vollendet, wenn man das gleiche Gemisch bei 40° stehen ließ.

Das Reaktionsprodukt schied sich beim Eingießen der Lösung in Schwefelsäure sogleich fest ab und schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 192°, nach zweimaligem konstant bei 193—194°.

b) *Durch Kondensation von Phenanthrenchinon mit asymm. Benzoylphenylhydrazin.* Zu einer heißen Lösung von 1,1 g Benzoylphenylhydrazin und 10 ccm n-Schwefelsäure in 90 ccm 20 prozentigem Alkohol wurde die gleichfalls heiße alkoholische Lösung von 1 g Phenanthrenchinon gefügt. Schon beim Eingießen fielen vereinzelte Krystalle aus. Man kochte 20 Minuten und ließ dann erkalten. Die in reichlicher Menge ausgeschiedenen Krystalle schmolzen roh bei 185—187°, einmal aus Eisessig umkrystallisiert konstant bei 193—194° und waren identisch mit dem durch Benzoylierung erhaltenen Produkt.

0,1951 g gaben 12,4 ccm Stickgas bei 18° und 747 mm Druck.

	Ber. für $C_{27}H_{18}O_2N_2$	Gef.
N	7,0	7,2

Der Körper krystallisiert in glänzenden, roten Blättchen und ist schwer löslich in Äther, Alkohol, Eisessig und Ligroin, leicht in Benzol, Chloroform und Aceton. Durch alkoholische Laugen wird er bereits in der Kälte sofort verseift. Ebenso wird die Stammsubstanz zurückgebildet, wenn man das Benzoat $1^1/_2$ Stunde mit wäßriger Essigsäure kocht, während es gleichlanges Kochen mit verdünntem Alkohol aushält.

Reduktion des Benzoats. Die Benzoylverbindung wurde in kaltem Essigester, in dem sie mäßig löslich ist, aufgelöst. Man gab darauf in kleinen Portionen abwechselnd Zinkstaub und Eisessig, nötigenfalls unter Kühlung, hinzu, bis die anfangs tief rote Flüssigkeit nur noch schwach gelblich gefärbt war. Dann filtrierte man die Lösung in verdünnte alkoholische Salzsäure und dunstete die Flüssigkeit in der Kälte vor dem Gebläse ein.

Bei dieser Arbeitsweise erhält man eine weiße Krystallmasse, die nach dem Absaugen gegen 230°, nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig über 240° zu schmelzen pflegt. Verdampft man dagegen das Filtrat vom Zinkschlamm ohne Zusatz von Salzsäure oder in der Wärme, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelbraun, und die schließlich zurückbleibenden Krystalle sind mehr oder weniger durch *Phenanthrenchinon* verunreinigt. Offenbar wird unter diesen Bedingungen die kleine Menge des leicht veränderlichen *9-Amino-10-oxyphenanthrens*, die bei der Reduktion entstanden ist, zum Chinon oxydiert.

Die weißen Krystalle stellen das *N-Benzoylat* des eben erwähnten Aminophenols dar. Allerdings lag ihr Schmelzpunkt regelmäßig ein wenig tiefer als der eines reinen Vergleichspräparates, beispielsweise bei 242° statt 248—249°, doch stimmten die Produkte in ihren sonstigen Eigenschaften durchaus überein, und ein Gemisch beider wies keine Depression des Schmelzpunktes auf.

Die Vergleichsubstanz wurde durch Benzoylierung von salzsaurem Aminophenanthrol[1]) in Pyridin gewonnen. 1,5 g Chlorhydrat in 15 ccm Pyridin versetzte man unter Eiskühlung mit 0,9 g Benzoylchlorid, ließ $^1/_2$ Stunde in der Kälte und 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und goß dann in Schwefelsäure ein. Das schmutzig graugrüne, feste Produkt wurde mit Methylalkohol verrieben und zweimal aus Eisessig umkrystallisiert.

Glänzende, flache Nädelchen. Leicht löslich in warmem Eisessig, Alkohol, Benzol, Chloroform und Aceton, schwer in Äther, Methylalkohol und Ligroin. Der Körper wird nach dem Anreiben mit Alkohol von Laugen leicht aufgenommen und aus diesen Lösungen durch Säuren unverändert gefällt.

0,1222 g gaben 4,9 ccm Stickgas bei 20° und 766 mm Druck.

	Ber. für $C_{21}H_{15}O_2N$	Gef.
N	4,5	4,6

[1]) Pschorr, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2733 (1902). J. Schmidt, ebenda S. 3130.

Die geringe Mutterlauge des durch Reduktion erhaltenen Benzoylats wurde zur Trockne verdampft. Der Rückstand bestand neben einer kleinen Menge des gleichen Körpers wesentlich aus salzsaurem *Anilin*. Außerdem hinterblieb beim Verreiben der Masse mit kaltem alkoholischen Kali ein geringer Rückstand, der sich als *Benzanilid* erwies. Damit waren die bereits in der Einleitung aufgeführten Spaltungsprodukte nachgewiesen.

Essigsäureester des Benzolazophenanthrols.

Bei Versuchen, die zur *Acetylierung* des Oxyazokörpers in *Pyridin* unter wechselnden Bedingungen angestellt wurden, entstanden vielfach Produkte, deren Schmelzpunkte anfangs bei Temperaturen zwischen 130° und 140° lagen, beim Umkrystallisieren jedoch auf 163°, d. h. den Schmelzpunkt des Ausgangsmaterials, stiegen. Man glaubte daher anfänglich, daß Gemische von Acetat und unverändertem Azokörper vorlägen; wahrscheinlich bestanden indessen diese Produkte größtenteils aus annähernd reiner Acetylverbindung, die sich erst beim Umkrystallisieren aus wasserhaltigen Mitteln, wie Alkohol oder Essigsäure, zersetzte.

Ganz ähnliche Substanzen wurden gewonnen, als man *Phenanthrenchinon* mit *schwefelsaurem asymm. Acetylphenylhydrazin* in lauwarmer essigsaurer Lösung kondensierte. Eines dieser Präparate, das roh bei 133—134° schmolz, wurde analysiert.

0,2339 g gaben 16,2 ccm Stickgas bei 20° und 767 mm Druck.

	Ber. für $C_{22}H_{16}O_2N_2$	Gef.
N	8,2	8,0

Dem Stickstoffgehalt nach lag mithin das gesuchte *Acetat* vor.

Lebhaft rote Blättchen mit grünlich gelbem Oberflächenschimmer. Leicht löslich in Benzol, mäßig in Eisessig, ziemlich schwer in Essigester, schwer in Ligroin.

Beim Umkrystallisieren aus Ligroin stieg der Schmelzpunkt auf 139—140°.

Bei zwei anderen Versuchen erhielt man ähnliche Produkte, die jedoch etwas höher, bei 143—145°, schmolzen. Welches der wahre Schmelzpunkt des reinen Acetats ist, läßt sich daher nicht mit Sicherheit angeben, doch scheint er in der Nähe von 140° zu liegen.

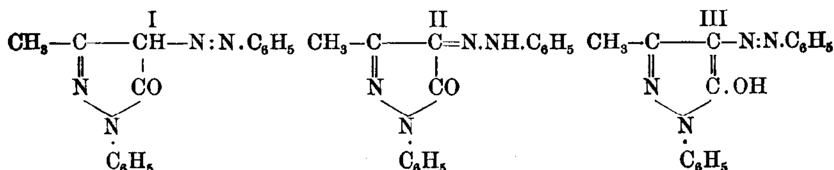
Alle diese Produkte wurden durch Umkrystallisieren aus gewöhnlichem Eisessig rasch in reines Benzolazophenanthrol vom Schmelzp. 164—165° verwandelt.

II. Über das 1-Phenyl-3-methyl-4-benzolazo-5-oxypyrazol.

Mitbearbeitet von *A. Boennecke.*

Die Literatur über den in der Überschrift genannten Körper ist bereits sehr umfangreich. Die Substanz ist nach verschiedenen Verfahren aus ungefähr 20 anderen Verbindungen dargestellt worden, und die Ansichten über ihre Konstitution haben im Laufe der Zeit mehrfach gewechselt. Nur das Wichtigste aus den früheren Beobachtungen und Schlüssen sei hier zunächst zusammengestellt.

Der Körper ist zuerst im Jahre 1887 von Knorr[1]) durch Verkuppelung von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5 mit diazotiertem Anilin unter verschiedenen Bedingungen dargestellt und entsprechend dieser Bildungsweise als Azokörper von der Formel I aufgefaßt worden.



Bereits im folgenden Jahre gewannen Japp und Klingemann[2]) die Verbindung durch Einwirkung von

[1]) Diese Annalen **238**, 185 (1887).

[2]) Diese Annalen **247**, 205 (1888).

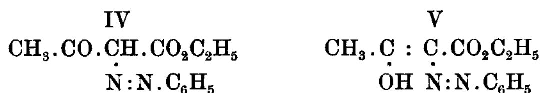
Phenylhydrazin auf den sogenannten Benzolazoacetessigester, in dem sie ein Hydrazon erblickten. Die Frage, welche Konstitution der Knorrschen Substanz zukomme, ließen sie offen.

Inzwischen hatte Knorr[1]) schon erkannt, daß der Körper identisch sei mit dem von ihm aus Rubazonsäure und Phenylhydrazin erhaltenen Produkt, das er als das *Phenylhydrazinphenylmethylketopyrazolon* II angesehen hatte.

Von den beiden Formeln, die nunmehr für die Substanz zur Auswahl standen, entschied sich Knorr unter dem Eindruck der Erfahrungen von R. Meyer und Japp und Klingemann über „gemischte Azokörper" und der von V. Meyer daran geschlossenen Betrachtungen für die Hydrazonformel. Die Löslichkeit der Verbindung in verdünnten Alkalien sollte auf einer Aufsprengung des Ringes unter Bildung eines Salzes der Phenylhydrazinacetylglyoxylsäure beruhen.

Die nächsten zehn Jahre bringen zahlreiche Mitteilungen über neue Bildungsweisen der Verbindung, ohne daß dabei ihre Konstitution erörtert wurde. Nur Wedekind[2]) spricht sich gelegentlich, wenn auch mit einigem Vorbehalt, zugunsten der Azoformel aus.

Erst C. Bülow[3]) beschäftigte sich im Jahre 1899 eingehender mit dieser Frage. Seine Untersuchungen über die Natur der aus Acetessigester und Diazoniumsalzen entstehenden Verbindungen führten ihn im Gegensatz zur herrschenden Ansicht zu der Überzeugung, daß beispielsweise der oben erwähnte Benzolazoacetessigester tatsächlich ein Azokörper (IV) sei, der seinen sauren Charakter der mit negativen Radikalen verbundenen CH-Gruppe verdanke. Die Enolformel V



IV: $CH_3.CO.CH.CO_2C_2H_5$ / $N:N.C_6H_5$ (an CH)

V: $CH_3.C : C.CO_2C_2H_5$ / OH (an C), $N:N.C_6H_5$ (an C)

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 1201 (1888).

[2]) Diese Annalen **295**, 330 (1897).

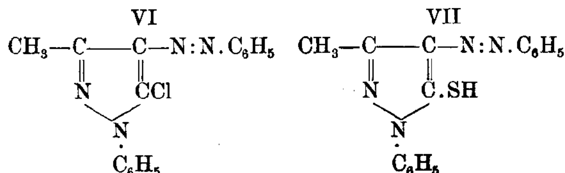
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 197 (1899).

wurde von Bülow abgelehnt, wobei ihm die damals über die Natur des Benzolazo-β-naphthols verbreitete Anschauung zur Stütze diente.

Diese Auffassung übertrug Bülow auf das Knorrsche Pyrazolonderivat, nachdem ihm der Nachweis geglückt war, daß sich der Körper, entgegen der Annahme von Knorr, ohne Aufsprengung des Ringes in Laugen löst, also saure Eigenschaften besitzt. Nach Bülow kommt mithin der Substanz die Formel I zu.

Zu dem gleichen Ergebnis kam einige Jahre später Eibner[1]), der den Bülowschen Argumenten noch die Tatsache hinzufügte, daß die fragliche Verbindung mit Brom wie ein Azokörper ein Perbromid zu bilden vermag. Die Phenolformel III wird von Eibner zwar in Betracht gezogen, aber verworfen, da nach seiner Ansicht die Empfindlichkeit des Natriumsalzes der Substanz gegen Wasser und ihre Indifferenz gegen schwefelsäurehaltiges Essigsäureanhydrid damit nicht übereinstimmen sollte.

Erwähnt sei schließlich noch, daß Michaelis und Leonhardt[2]) den Knorrschen Körper durch Phosphoroxychlorid in das 1-Phenyl-3-methyl-4-benzolazo-5-chlorpyrazol (VI), an dessen Konstitution kein Zweifel möglich ist, überführen konnten. Auch verhalten sich nach Michaelis[3]) die analogen Azothiopyrazolone immer dem Schema VII entsprechend.



Das vorliegende Material spricht somit ganz überwiegend dafür, daß der Knorrsche Körper eine Azo-

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2687 (1903); Eibner und Laue, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2022 (1906).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3599 (1903).

[3]) Diese Annalen **338**, 183 (1905).

verbindung ist, aber es besitzt keine unbedingte Beweiskraft. Die Schlüsse, die man aus dem Verhalten der Substanz gegen Alkalien gezogen hat, sind unsicher, weil unter dem Einfluß der Laugen in bekannter Weise eine Atomverschiebung stattgefunden haben kann, und das gleiche gilt für die Umwandlung des Körpers in das chlorierte Azopyrazol, da hierbei die Verbindung mit einem großen Überschuß von Phosphoroxychlorid im Rohr auf 120—125^{0} erhitzt werden muß. Auch die Fähigkeit, ein Perbromid zu bilden, möchten wir, ohne den Wert dieser Beobachtung zu unterschätzen, nicht als ausschlaggebend für die Konstitutionsbestimmung ansehen, solange nicht auch Phenylhydrazone von Ketonen komplizierterer Art nach dieser Richtung hin untersucht worden sind. Endlich bedurfte, auch wenn man die Azonatur des Körpers als bewiesen annehmen wollte, doch die Frage, welche der beiden möglichen Formeln, I oder III, den Vorzug verdiene, einer näheren Prüfung.

Die Entscheidung wurde wie in analogen Fällen durch eine genaue Untersuchung der *Acylderivate* des Körpers angestrebt.

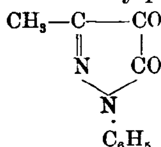
Anfangs stießen wir allerdings auf Schwierigkeiten, denn trotz vielfach abgeänderter Versuchsbedingungen (vgl. exper. Teil) wollte die Darstellung einer Acetyl- oder Benzoylverbindung nicht gelingen. Schließlich ließ sich jedoch die *Benzoylierung* der Substanz durchführen, und da die Untersuchung der erhaltenen Verbindung die gewünschte Aufklärung brachte, konnte auf die Gewinnung weiterer Acylderivate verzichtet werden.

Drei Wege führten zu einem *Benzoat*:

a) Digestion des trocknen Natriumsalzes vom Knorrschen Körper mit Benzoylchlorid in absolut ätherischer Suspension. Diese Methode liefert mäßige Ausbeuten an reinem Produkt und ist unsicher.

b) Einwirkung von Benzoylchlorid und Natronlauge auf eine Lösung des Körpers in wäßrigem *Aceton.* Bei diesem Verfahren wurden nahezu theoretische Ausbeuten erzielt.

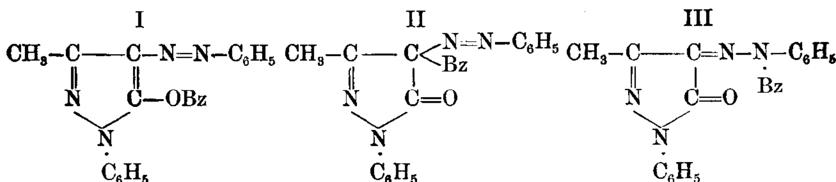
c) Kondensation von Methylphenylketopyrazolon



mit salzsaurem asymm. Benzoylphenylhydrazin in verdünntem Alkohol.

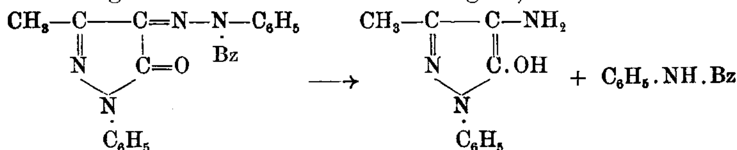
Die nach den verschiedenen Methoden gewonnenen Produkte schmolzen sämtlich bei 137°, waren goldgelb gefärbt und erwiesen sich auch durch ihre sonstigen Eigenschaften als identisch.

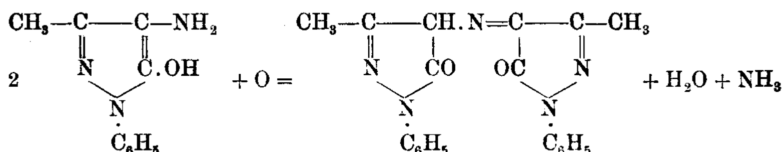
Für diese Verbindung kamen folgende drei Formeln in Betracht:



Um eine Entscheidung treffen zu können, reduzierten wir den Körper in der Kälte mit Zinkstaub und wenig Eisessig, wobei Alkohol oder Essigester oder Äther als Lösungsmittel dienten. Bei sämtlichen Versuchen entstanden in reichlicher Menge Anilin, Benzanilid und Rubazonsäure; daneben fand sich auch Benzoesäure. Daraus ergibt sich, daß die Benzoylverbindung der *O-Ester* von der Formel I ist.

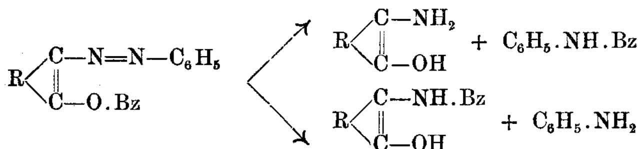
Formel III ist gänzlich ausgeschlossen, da ein solcher N-Ester nach allen Erfahrungen, die über die reduktive Spaltung derartiger Substanzen gesammelt worden sind, bei der Reduktion ausschließlich Benzanilid und Methylphenylamidooxypyrazol, das mit größter Leichtigkeit in Rubazonsäure übergeht, liefern würde:





Formel II würde zwar die Bildung von Anilin bei dem Reduktionsprozeß erklären, nicht aber die von Benzanilid, denn daß unter den milden Reaktionsbedingungen sich ein an Kohlenstoff gebundenes Benzoyl loslösen und zum Stickstoff begeben sollte, ist nicht wahrscheinlich. Noch mehr widerspricht der Formel II die Synthese des Benzoats aus dem oben genannten Diketon und asymm. Benzoylphenylhydrazin, denn man wäre dann zu der noch weniger wahrscheinlichen Annahme gezwungen, daß sich das primäre Reaktionsprodukt III in die Substanz II umlagere. Auch die Leichtigkeit, mit der das Benzoylderivat schon durch so schwach verseifende Mittel wie Soda, Ammoniak und Anilin verseift wird, steht nicht im Einklang mit dem Schema II.

Erteilt man dagegen der Verbindung die Formel I, so entspricht der Verlauf der Reduktion durchaus den Beobachtungen, die bei der reduktiven Spaltung anderer acylierter o-Oxyazokörper gemacht worden sind[1]), indem nämlich nebeneinander die beiden Prozesse



verlaufen.

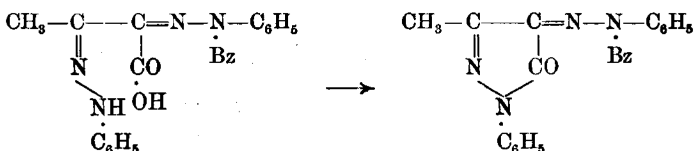
Allerdings ist es uns in keinem Falle gelungen, das unter den Spaltprodukten zu erwartende N-Benzoylderivat des Methylphenylamidooxypyrazols zu isolieren, obwohl wir, um die Eigenschaften des Körpers kennen zu lernen, ein Vergleichspräparat durch Benzoylierung

[1]) Vgl. z. B. Auwers und Eckardt, diese Annalen **359**, 350 (1908).

jenes Amidophenols dargestellt hatten. Das Auftreten von Benzoesäure bei der Reaktion erklärt dies indessen zur Genüge, denn es zeigt an, daß bei der Spaltung der Moleküle ein Teil der vom Sauerstoff losgelösten Benzoesäurereste die Stickstoffatome nicht erreicht, sondern in Benzoesäure verwandelt wird.[1]) Dadurch muß die Menge der aus dem freien Amidophenol entstehenden Rubazonsäure entsprechend vermehrt werden, was in der Tat der Fall ist.

Aus unseren Beobachtungen ist zu schließen, daß eine N-Benzoylverbindung der Formel III ebensowenig existenzfähig ist, wie die entsprechenden Derivate der o-Chinone. Dies geht auch aus folgendem Versuch hervor.

Das Methylphenylketopyrazolon wurde durch Digestion mit Alkali in das β-Phenylhydrazon der α,β-Diketobuttersäure verwandelt und diese Substanz darauf mit asymm. Benzoylphenylhydrazin kondensiert. Durch Wasserabspaltung und Ringschluß hätte aus diesem Körper das fragliche N-Benzoat entstehen können:



Als man jedoch jene Verbindung mit absolutem Alkohol digerierte, entstand glatt der rote Knorrsche Körper vom Schmelzp. 155°. In dem unbeständigen N-Benzoat hatte sich also wiederum das Benzoyl vom Stickstoff losgelöst, nur war es unter diesen Versuchsbedingungen nicht an den Sauerstoff gewandert, sondern als Benzoesäureester aus dem Molekül ausgetreten.

Gleichfalls das freie Oxypyrazolderivat wurde erhalten, als die Wasserabspaltung durch Erwärmen des benzoylierten Osazons in benzolischer Lösung mit Phosphorpentoxyd bewirkt wurde.

---

[1]) Vgl. H. Goldschmidt und Eckardt, Journ. f. pr. Chem. [2] **80**, 136 (1909).

Ebenso leicht, wenn nicht noch leichter, entsteht der Knorrsche Körper, wenn man das β-Phenylhydrazon des α, β-Diketobuttersäureäthylesters in alkoholischer Lösung mit salzsaurem asymm. Benzoylphenylhydrazin mit oder ohne Zusatz von Natriumacetat auf dem Wasserbade erwärmt. In keinem Falle konnte außer dem benzoylfreien Oxyazokörper ein weiteres Reaktionsprodukt nachgewiesen werden.

Erwähnt sei schließlich noch, daß auch das zweifach benzoylierte Osazon des Diketobuttersäureesters unter der Einwirkung von alkoholischem Alkali beide Benzoesäurereste verliert und ebenfalls in das Pyrazolderivat vom Schmelzp. 155° übergeht.

Bei dieser Gelegenheit haben wir auch verschiedene Präparate des *Osazons der α, β-Diketobuttersäure* dargestellt, um die Angaben von Bülow[1]) über diesen Körper nachzuprüfen. Bülow ist der Ansicht, daß die Substanz, die Knorr aus dem β-Phenylhydrazon der Diketobuttersäure oder Acetylglyoxylsäure erhielt, verschieden sei von dem Produkt, das Japp und Klingemann aus „Benzolazoacetessigsäure" und Phenylhydrazin gewannen, weil das Knorrsche Präparat um 3° höher schmolz und von Alkalien mit gelber Farbe aufgenommen wurde, während die alkalische Lösung des anderen Produkts anfangs fast farblos war und sich erst allmählich gelb färbte. Nach Bülow soll vielleicht der Knorrsche Körper tatsächlich ein Osazon sein, während die andere Verbindung halb Phenylhydrazon, halb Azokörper sein soll.

Wir haben an unseren Präparaten, von denen das eine nach Knorr, das andere nach dem von Bülow verbesserten Japp-Klingemannschen Verfahren erhalten worden war, keine Unterschiede bemerken können. Beide Präparate schmolzen nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Aceton für sich und gemischt konstant bei 212°; beide bildeten feine, gelbe Nadeln von gleichem

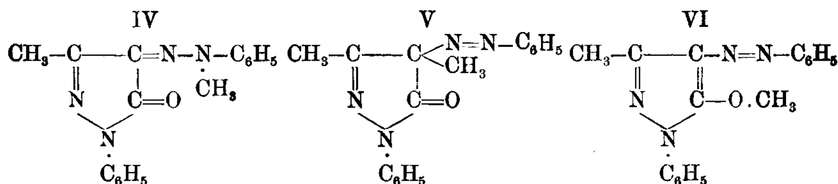
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 201 (1899).

Aussehen, und beide lösten sich endlich in Alkalien mit schwach gelblicher Farbe auf, die sich beim Erwärmen vertiefte. Die Körper waren also zweifellos identisch und stellten das *Osazon der Diketobuttersäure* dar.

Daß die Formel I, nicht II, für das Benzoat vom Schmelzp. 137° zutreffend ist, konnte weiter indirekt durch die Untersuchung einiger *Methylderivate* bestätigt werden.

Durch Kondensation von asymm. Methylphenylhydrazin mit Methylphenylketopyrazolon entstand ein orangefarbiger Körper vom Schmelzp. 144°. Da Alkyle im Gegensatz zu Säureresten nach den bisherigen Beobachtungen in den Molekülen von o-Oxyazokörpern und Ketophenylhydrazonen ihren Platz nicht wechseln, mußte in dieser Substanz ein *N-Methyläther* von der Formel IV vorliegen.

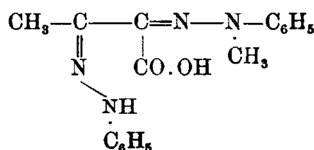


Dem entsprach das Verhalten der Verbindung bei der reduktiven Spaltung, denn es trat hierbei keine Spur von Anilin, sondern Methylanilin auf.

Bei der Methylierung des Knorrschen Azokörpers vom Schmelzp. 155° mit Dimethylsulfat oder Jodmethyl und Alkali wurden regelmäßig Gemische erhalten, die neben unverändertem Ausgangsmaterial der Hauptsache nach das gleiche Produkt enthielten. Daneben aber konnte in geringer Menge eine isomere Verbindung isoliert werden, die hellgelb gefärbt war und bei 78° schmolz. In ihr war das Methyl nicht an Stickstoff gebunden, denn bei der Spaltung mit Zink und Salzsäure lieferte sie im Gegensatz zu dem Isomeren Anilin.

Die beiden Äther verhielten sich nun charakteristisch verschieden gegen alkoholisches Alkali. Das *N-Derivat*

wird wie das Methylphenylketopyrazolon mit größter Leichtigkeit aufgespalten, denn durch Säuren wird aus der Lösung eine Substanz gefällt, die von wäßriger Sodalösung leicht aufgenommen wird, also eine Säure ist. Wenn die Substanz auch nicht in reinem Zustand gewonnen wurde, so ist doch nicht daran zu zweifeln, daß sie das monomethylierte Osazon der Diketobuttersäure,



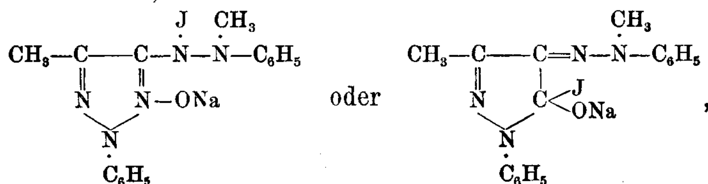
darstellt.

Der isomere Äther wird dagegen auch bei andauerndem Kochen von der alkoholischen Lauge nicht angegriffen. Wäre die Verbindung ein *C-Äther* von der Formel V, so sollte sie wie die anderen Körper mit der Atomgruppierung —N—CO— aufgespalten werden. Es



muß ihr danach die Formel VI eines *O-Äthers* zukommen, aus der sich die Beständigkeit des Körpers gegen Alkali ohne weiteres ergibt.

Daß bei der Methylierung des Knorrschen Körpers die isomeren Äther nebeneinander entstehen, bietet nach den Erfahrungen, die in dieser Hinsicht gerade bei Pyrazolderivaten gemacht worden sind, nichts Auffälliges. Der in geringerer Menge gebildete O-Äther entsteht durch direkten Ersatz des Natriumatoms durch Methyl. Die primäre Hauptreaktion besteht dagegen in einer Anlagerung von Jodmethyl oder Dimethylsulfat an das Natriumsalz, etwa im Sinne der Formeln



worauf dann Abspaltung von Jodnatrium oder methyl-

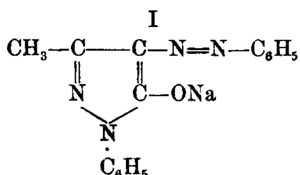
schwefelsaurem Natrium zur Bildung des N-Äthers führt.

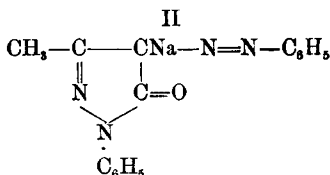
Die mitgeteilten Beobachtungen genügen unseres Erachtens, um die Konstitution des Knorrschen Körpers mit Sicherheit zu bestimmen.

Die Möglichkeit, daß die Verbindung ein Phenylhydrazon des Methylphenylketopyrazolons sei, kann nicht mehr in Frage kommen, nachdem nachgewiesen ist, daß das Benzoylphenylhydrazon dieses Diketons entweder überhaupt nicht existenzfähig oder zum mindesten äußerst unbeständig ist und sich sofort in den isomeren Benzoesäureester eines Oxyazokörpers umlagert. Denn wenn der Säurerest wandert, wird der Wasserstoff in dem hypothetischen freien Hydrazon erst recht wandern.[1])

Die Substanz muß also eine *Azoverbindung* sein, und insoweit befinden wir uns in Übereinstimmung mit den Ansichten von Bülow und Eibner.

Es fragt sich noch, ob der Körper ein Keton oder ein Enol ist. Da darf zunächst gesagt werden, daß sich sein *Natriumsalz* sicher von der *Enolform* (I) ableitet, wie auch Eibner annimmt.





Denn abgesehen davon, daß die von Bülow seinerzeit bevorzugte Formulierung II den neueren Anschauungen über die Konstitution der Salze von desmotropen Keto- und Enolverbindungen nicht mehr entspricht, steht sie im Widerspruch mit der von uns nachgewiesenen Bildung eines O-Benzoylesters und eines O-Methyläthers.[2])

[1]) Vgl. Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2158 (1907); diese Annalen **360**, 18 (1908).

[2]) (Anmerkung bei der Korrektur.) Nach Absendung des Manuskriptes dieser Arbeit ersah ich aus der kürzlich (Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2647 [1910]) erschienenen Abhandlung von Bülow

Endlich liegt aber kein triftiger Grund vor, der *freien* Verbindung eine andersartige Konstitution zuzuschreiben als ihren Salzen. Wenn Eibner gegen die Enolform die Tatsache anführt, daß die Verbindung sich durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen Schwefelsäure nicht acetylieren lasse, so ist dem entgegenzuhalten, daß es nach neueren Forschungen zahlreiche Substanzen gibt, die trotz unzweifelhaft vorhandener Hydroxyl- oder Imidogruppe bisher gleichfalls nicht acetyliert werden konnten. Noch weniger besagt die von Eibner hervorgehobene Labilität des Natriumsalzes, denn die Alkalisalze von o-Oxyazokörpern zeigen in dieser Beziehung ein sehr verschiedenartiges Verhalten, da manche schon durch geringe Mengen von Wasser fast vollständig hydrolysiert werden, während andere noch in verdünnten Lösungen beständig sind.

Wir sind daher der Ansicht, daß der Knorrsche Körper eine analoge Konstitution besitzt wie seine Salze und Ester, d. h. daß er eine echte o-Oxyazoverbindung, nämlich das *1-Phenyl-3-methyl-4-benzolazo-5-oxypyrazol,* darstellt. Mit dieser Auffassung stimmen alle bekannten Eigenschaften des Körpers überein, wie sich auch sein und seiner Verbindungen chemisches Verhalten eng an das der anderen aromatischen o-Oxyazokörper anschließt.

Bemerkt sei noch, daß man bekanntlich auch das

---

und Haas, „Über die Aufspaltung von Azopyrazolonen mittels konz. Salpetersäure", daß Bülow jetzt gleichfalls die fraglichen Azoderivate der Pyrazolone als Phenole auffaßt. Der von ihm a. a. O. S. 2649 gegebene Hinweis auf eine frühere Arbeit von Bülow (Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 303 [1899]) ist allerdings nicht zutreffend, da Bülow damals noch die Ketonformeln für diese Verbindungen vertrat. Herr Bülow machte mich jedoch auf eine Reihe anderer Stellen in seinen Arbeiten aufmerksam (Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2638 [1899], **37**, 4170 [1904], **39**, 2463, 3862 [1906]), an denen er für derartige Substanzen neben den Ketoformeln auch die Enolformeln in Betracht zieht oder diese direkt bevorzugt. Danach besteht hinsichtlich der Konstitution der fraglichen Pyrazolderivate zwischen den Ansichten von Herrn Bülow und mir kein Gegensatz mehr.

Methylphenylpyrazolon nicht nur als Keton, sondern auch als Enol auffassen kann, da es mit Diazomethan ganz überwiegend einen *O-Methyläther* liefert und mit Säurechloriden unter verschiedenen Bedingungen *O-Ester* bildet. Danach würde die Kuppelung dieses Körpers mit einer Diazoverbindung, zumal in alkalischer Lösung, durchaus der Bildung eines aromatischen o-Oxyazofarbstoffes aus einem Phenol entsprechen, sowohl hinsichtlich der Komponenten, wie hinsichtlich der Konstitution des Reaktionsproduktes.

Experimentelles.

Das Ausgangsmaterial, das *Phenylmethylbenzolazooxypyrazol*, wurde nach den Angaben von Knorr dargestellt und einmal aus Alkohol umkrystallisiert. Es zeigte dann den von den meisten Autoren angegebenen Schmelzp. 155°. Eibner fand an einem aus Chloroform-Alkohol umkrystallisierten Präparat den etwas höheren Schmelzp. 158°. Wir können bestätigen, daß man durch sorgfältiges Umkrystallisieren derartige Präparate gewinnen kann; da jedoch der Körper in der Regel bei 155° schmilzt, scheint es uns zweckmäßig, in dieser Arbeit an der alten Angabe festzuhalten.

Der Körper ist völlig beständig gegen Alkali, denn man kann ihn stundenlang mit starker alkoholischer Natronlauge kochen, ohne daß er sich verändert.

Als eine Probe mit überschüssigem Phenylhydrazin 5 Stunden im Ölbad auf 140° erhitzt wurde, war gleichfalls keine Einwirkung festzustellen. Bei 200° trat dagegen eine Reaktion ein, doch haben wir ihren Verlauf nicht studiert.

Benzoylierung des Azokörpers.

Die Benzoylierung des Oxyazokörpers wurde sowohl nach dem Schotten-Baumannschen Verfahren wie nach der Pyridinmethode vielfach unter verschiedenen Bedingungen versucht, jedoch ohne Erfolg. Auch die

Verfahren von Franzen[1]) und von Rassow[2]) versagten. Ebenso wurde das Ausgangsmaterial unverändert zurückgewonnen, als die Substanz mit überschüssigem Benzoylchlorid längere Zeit auf 140—170° erhitzt wurde.[3])

Endlich gelang die Darstellung nach folgender Arbeitsweise:

2 g Substanz löste man in 8 ccm einer etwa 2 prozentigen Natriumalkoholatlösung auf, dampfte zur Trockne ein, schlämmte den fein zerriebenen Rückstand mit 50 ccm absolutem Äther auf und ließ unter Kochen am Rückflußkühler ganz allmählich die äquimolekulare Menge Benzoylchlorid (etwa 1 g) zutropfen. Es trat hierbei zunächst eine milchige Trübung auf, doch klärte sich die Flüssigkeit darauf wieder und schied eine schwach rosagefärbte Salzkruste ab. Nach 4 Stunden wurde abfiltriert und die Lösung an der Luft eingedunstet. Hierbei fielen feine, gelbe Nadeln aus, die anfangs bei 126°, nach mehrfachem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol konstant bei 137° schmolzen.

0,1217 g gaben 0,3210 CO_2 und 0,0547 H_2O.
0,1675 g „ 22,0 ccm Stickgas bei 18° und 752 mm Druck.

	Ber. für $C_{23}H_{18}O_2N_4$	Gef.
C	72,2	71,9
H	4,7	5,0
N	14,7	14,9

Die Verbindung krystallisiert aus Alkohol in langen, stark glänzenden Nadeln; aus Ligroin kann man sie in großen, quadratischen Blättern erhalten. Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform, Aceton, heißem Alkohol und heißem Eisessig, weniger in Petroläther und Ligroin.

Nach der angegebenen Methode haben wir nur einmal die reine Verbindung in befriedigender Ausbeute gewonnen; in der Regel wurden Gemische mit unver-

1) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2465 (1909).

2) Journ. f. prakt. Chem. [2] **80**, 514 (1909).

3) Ebenso erfolglos verliefen entsprechende Versuche zur Acetylierung.

ändertem Ausgangsmaterial erhalten, die sich nicht in einfacher Weise zerlegen ließen.

Dagegen konnte das Benzoat rasch und sicher dargestellt werden, als wir die Stammsubstanz in *wäßrig-acetonischer* Lösung mit Benzoylchlorid und Natronlauge behandelten. Nach den vielen mühseligen Versuchen verlief diese Reaktion geradezu überraschend glatt, denn die Ausbeuten an reinem Produkt betrugen regelmäßig ungefähr 95 Proz. der Theorie. Bei der Durchsicht der Literatur fanden wir nachträglich, daß bereits Brühl[1]) in einem Falle das gleiche Verfahren mit besonderem Erfolg angewandt hat und warm empfiehlt. Wir möchten diese Empfehlung wiederholen, bemerken jedoch dabei, daß nach den im hiesigen Laboratorium gesammelten Erfahrungen diese Abänderung der Schotten-Baumannschen Methode anscheinend nur in besonderen Fällen der gewöhnlichen Arbeitsweise wesentlich überlegen ist.

Folgendes Rezept hat sich im vorliegenden Falle gut bewährt:

10 g Substanz (155°) schlämmt man in 100 ccm Aceton auf und fügt hierzu von einer Lösung von 17,1 g Ätznatron in 250 ccm Wasser zunächst soviel hinzu, daß eine klare, rote Lösung entsteht. Nun läßt man unter stetem Turbinieren und guter Eiskühlung aus zwei Tropftrichtern langsam 25 g Benzoylchlorid und den Rest der Lauge hinzutropfen, wobei man darauf achtet, daß immer ein kleiner Überschuß von Alkali vorhanden ist. Man rührt darauf noch so lange, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist und das dunkel gefärbte Reaktionsprodukt sich vollkommen zusammengeballt hat. Man gießt jetzt die Flüssigkeit ab, knetet die feste Masse mehrfach mit Wasser durch, verreibt sie mit wenig Methylalkohol und saugt ab. Das so gewonnene Produkt zeigt die schöne gelbe Farbe des reinen Körpers und schmilzt richtig bei 137°.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 4274 (1903).

Größere Mengen Azokörper auf einmal zu verarbeiten, empfiehlt sich nach unseren Erfahrungen nicht, da dem Benzoat dann leicht unverändertes Material beigemengt bleibt.

Verseifungsversuche.

Kochender 50 prozentiger Alkohol greift das Benzoat nicht an, dagegen wird es durch heiße 50 prozentige Essigsäure rasch verseift. Alkoholische Lauge spaltet schon in der Kälte den Benzoesäurerest ab; ebenso wirken Ammoniak, Soda und Anilin, nur langsamer. Beispielsweise ließ man zwei Lösungen von je 0,1 g Benzoat in 15 ccm Alkohol über Nacht stehen, nachdem man zu der einen 1 ccm Ammoniak, zu der anderen 1 ccm Sodalösung hinzugefügt hatte. In beiden Fällen waren am Morgen die schönen roten Nadeln des freien Oxyazokörpers abgeschieden.

Reduktive Spaltung.

Wir haben die Reduktion der Benzoylverbindung in Alkohol, Äther und Essigester in der Hitze wie in der Kälte mit Zinkstaub und Essigsäure durchgeführt. Die Aufarbeitung und Trennung der Reaktionsprodukte geschah in der bei analogen Versuchen mehrfach beschriebenen Weise; Einzelheiten können daher hier übergangen werden.

In allen Fällen konnten reichliche Mengen von *Anilin*, *Benzanilid* und *Rubazonsäure* isoliert werden. Ob dieser Säure vielleicht kleine Mengen des vergeblich gesuchten *N-Benzoylderivats* des *Methylphenylamidooxypyrazols* beigemengt waren, müssen wir dahingestellt sein lassen, da eine Trennung dieser Substanzen, die beide sauren Charakter besitzen, bei den geringen Substanzmengen, um die es sich bei diesen Versuchen handelte, nicht durchführbar war. Dagegen wurde in den Versuchen, bei denen besonders darauf geprüft wurde, unter den Spaltprodukten auch Benzoesäure nachgewiesen.

Erwähnt sei noch ein Versuch, bei dem *Essigsäure-*

anhydrid als Lösungsmittel diente. Sobald nach abwechselndem Zusatz von Zinkstaub und Essigsäure die Flüssigkeit vollkommen farblos geworden war, filtrierte man ab und fällte die entstandenen Säureamide fraktioniert mit Wasser aus. Der erste Niederschlag erwies sich als reines Benzanilid, der zweite und dritte bestanden aus Gemischen von Benzanilid und Acetanilid in wechselndem Verhältnis.

Die Wanderung des Benzoesäurerestes zum Stickstoff wird also durch Essigsäureanhydrid, das vorher acetylierend hätte wirken können, nicht verhindert, und das entstandene Acetanilid stammt offenbar von dem Anilin her, das bei diesen Spaltungsversuchen, wenn sie unter gewöhnlichen Bedingungen ausgeführt werden, frei wird.

N-Benzoylat des 1-Phenyl-3-methyl-4-amido-5-oxypyrazols.

Diese Verbindung stellten wir dar, um die Eigenschaften des gesuchten Spaltproduktes kennen zu lernen.

Zunächst wurde nach Knorrs[1]) Vorschrift Phenylmethylpyrazolon in sein Isonitrosoderivat verwandelt. Läßt man die Nitritlösung unter kräftigem Turbinieren und guter Eiskühlung zufließen, so scheidet sich das Reaktionsprodukt nicht als Öl, sondern krystallinisch ab und kann sofort weiterverarbeitet werden.

Zur Reduktion wurde die Isonitrosoverbindung, gleichfalls nach Knorr[2]), in heiße, stark salzsaure Zinnchlorürlösung eingetragen. Das gut krystallisierende Zinndoppelsalz erhielten wir ohne Mühe, dagegen wollte die von Knorr beschriebene Dissoziation des Salzes beim Auflösen in Wasser unter Ausscheidung des Hydrochlorids der Base niemals in gewünschter Weise eintreten. Wir haben daher bei dem ersten Versuch das Zinn mit Schwefelwasserstoff entfernt und das durch Eindampfen des Filtrats gewonnene salzsaure Salz nach Schotten-Baumann benzoyliert, später aber direkt das Zinn-

---

[1]) Diese Annalen **238**, 185 (1887).

[2]) a. a. O. S. 190.

doppelsalz mit viel konz. Natronlauge und Benzoylchlorid geschüttelt.

Das Rohprodukt wurde zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und schmolz dann konstant bei 196°. Der Körper, der das *Dibenzoat*,

```
CH3—C——C—NH.COC6H5
    ‖   ‖
    N   C—O.COC6H5  ,
     \ /
      N
      ·
     C6H5
```

darstellt, bildet kleine, glänzende, sternförmig verwachsene, weiße Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther und Ligroin.

0,1646 g gaben 15,3 ccm Stickgas bei 16° und 743 mm Druck.

	Ber. für $C_{24}H_{19}O_3N_3$	Gef.
N	10,6	10,5

Zur partiellen Verseifung löste man die Substanz in alkoholischer Kalilauge auf — 4 Molgew. Ätzkali auf 1 Molgew. Substanz —, dampfte die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne ein, verrieb den Rückstand mit Soda und fällte aus dem Filtrat das Reaktionsprodukt durch verdünnte Essigsäure aus. Die krümelige, gelblichbräunliche Masse nahm man in heißem Methylalkohol auf und fügte heißes Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzu. Bei längerem Stehen schied sich ein krystallinisches Produkt ab, das schließlich noch mehrfach aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde.

Wurde diese Substanz bei höherer Temperatur getrocknet, so schmolz sie bei 183°; trocknete man sie dagegen im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur, so schmolz sie bereits zwischen 110° und 115° unter Blasenbildung zusammen. Bei stärkerem Erhitzen erstarrte die Masse wieder und zeigte dann den Schmelzp. 183°. Umgekehrt konnte die hoch schmelzende Modifikation in die niedrig schmelzende verwandelt werden, wenn man jene in Alkali löste, die Flüssigkeit ansäuerte und den Niederschlag bei gewöhnlicher Temperatur trocknete.

Die Vermutung, daß die Substanz vom Schmelzp. 110° bis 115° 1 Mol. Wasser mehr enthalte als das hochschmelzende Produkt, wurde durch die Analyse bestätigt.

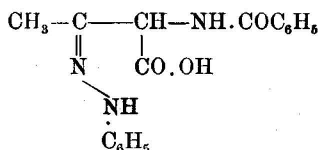
0,1900 g (110—115°) verloren, als sie 10 Minuten auf 140° erhitzt wurden, 0,0098 g.

	Ber. für $C_{17}H_{15}O_2N_3 + H_2O$.	Gef.
H_2O	5,8	5,2

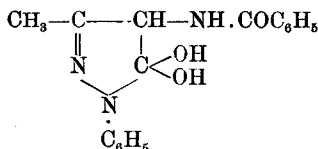
0,1636 g (183°) gaben 21,0 ccm Stickgas bei 20° u. 751 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{15}O_2N_3$	Gef.
N	14,3	14,4

Ihrer Zusammensetzung nach könnte die niedrigschmelzende Substanz die Säure



sein, die beim Erwärmen unter Wasserabspaltung in das Pyrazolderivat übergeht. Da man jedoch beim Schütteln einer alkalischen Lösung des Körpers mit Benzoylchlorid das oben beschriebene Dibenzoat erhält, ist auch die Verbindung (110—115°) ein Pyrazol, das entweder 1 Mol. Krystallwasser enthält oder der Formel



entspricht.

Erwähnt sei noch, daß dieses *N-Benzoylat* aus verdünntem Alkohol in feinen, mattweißen, sternförmig verwachsenen Nadeln krystallisiert und leicht von Alkalien aufgenommen wird. Äther, Ligroin und Benzol lösen die Substanz schwer, Alkohol und Eisessig leicht.

Versuche, ein Benzoylphenylhydrazon des Phenylmethylketopyrazolons darzustellen.

a) Zunächst wurde die Synthese auf direktem Wege versucht.

Das von Knorr[1]) und Pschorr[2]) entdeckte Diketon stellten wir uns nach dem Verfahren von Sachs und Barschall[3]) durch Kondensation von Phenylmethylpyrazolon mit Nitrosodimethylanilin und Spaltung des entstandenen Produktes mit Schwefelsäure dar. Für die Bereitung größerer Mengen des Diketons ist diese Methode zwar etwas unbequem, liefert aber regelmäßig ein reines Präparat in leidlicher Ausbeute. Den Schmelzpunkt des Diketons fanden wir an besonders gereinigten Proben etwas höher, als in der Literatur angegeben wird, nämlich bei 121°, statt bei 119°.

Die Kondensation mit asymm. Benzoylphenylhydrazin wurde mehrfach durchgeführt und gab stets das *O-Benzoat* vom Schmelzp. 137°. Am besten verfährt man in folgender Weise:

Zu 2 g Diketon in möglichst wenig Alkohol läßt man langsam eine Lösung der äquimolekularen Menge salzsauren Benzoylphenylhydrazins (3,8 g) in 20 prozentigem Alkohol fließen. Man erwärmt nun schwach auf dem Wasserbade, bis die anfangs entstandene Trübung sich in bräunliche Flocken verwandelt hat. Einmaliges Umkrystallisieren aus abs. Alkohol genügt zur Reinigung. Die Ausbeute pflegte 35—40 Proz. der angewandten Menge Diketon zu betragen.

b) Das Diketon wurde zunächst durch Alkali in das β-Phenylhydrazon der α,β-Diketobuttersäure verwandelt, dieses mit asymm. Benzoylphenylhydrazin kondensiert und dem entstandenen Produkt schließlich Wasser entzogen.

---

1) Diese Annalen **238**, 194 (1887).

2) Inaug.-Dissert. Jena 1894.

3) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1437 (1902).

Folgender Versuch diene als Beispiel:

5 g Diketon wurden in wenig Alkohol gelöst und durch Erwärmen mit etwa 10 ccm Natronlauge aufgespalten. Nach dem Erkalten verdünnte man stark mit Wasser und gab vorsichtig bis zur deutlich sauren Reaktion verdünnte Schwefelsäure hinzu, wobei die dunkelrote Färbung der Flüssigkeit in hellgelb umschlug. Man fügte nun die äquimolekulare Menge (9,55 g) festes salzsaures Benzoylphenylhydrazin hinzu und überließ die milchig getrübte Flüssigkeit im Eisschrank sich selbst. Nach 3 Stunden war die Umsetzung vollendet und ein grobkrystallinischer Körper in reichlicher Menge abgeschieden. Zur Trennung von etwa vorhandenen alkaliunlöslichen Nebenprodukten, die sich leicht bilden, wurde der Krystallbrei fein zerrieben und 4 Stunden auf der Maschine mit viel Sodalösung durchgeschüttelt. Das hellgelbe Filtrat von dem geringen Rückstand säuerte man mit verdünnter Salzsäure an, unter Vermeidung eines größeren Überschusses von Säure, da sonst wieder alkaliunlösliche Produkte entstanden. Auch wurde durch fortgesetztes Kratzen die Abscheidung des Niederschlages möglichst beschleunigt, um ihn der Einwirkung der Säure zu entziehen. Zum Schluß wurde das Produkt im Exsiccator getrocknet und aus heißem Ligroin umkrystallisiert.

Die Verbindung, das *Monobenzoylosazon* der *α,β-Diketobuttersäure*,



bildet kleine, feine, konzentrisch verwachsene, hellgelbe Nädelchen und schmilzt bei 110—111° unter vorhergehendem Erweichen. Von den gebräuchlichen Lösungsmitteln wird die Substanz im allgemeinen leicht aufgenommen, doch schwer von Äther und Ligroin. Sie löst sich in verdünnten Alkalien ohne Rückstand auf und kann durch vorsichtigen Zusatz von Säure unverändert zurückgewonnen werden; namentlich wird hierbei der Benzoesäurerest nicht abgespalten.

0,1200 g gaben 0,3034 CO_2 und 0,0586 H_2O.

	Ber. für $C_{23}H_{20}O_3N_4$	Gef.
C	69,0	69,0
H	5,0	5,5

Als man den Körper in benzolischer Lösung 1 Stunde mit der doppelt molekularen Menge Phosphorpentoxyd auf dem Wasserbade erwärmte und dann die abgegossene Flüssigkeit verdunsten ließ, krystallisierten die roten Nadeln des Oxyazokörpers vom Schmelzp. 155° aus.

Dasselbe Produkt wurde erhalten, als man das benzoylierte Osazon $^1/_2$ Stunde mit absol. Alkohol auf dem Wasserbade digerierte und die Lösung darauf eindunstete.

c) α,β-Diketobuttersäureäthylester wurde nach den Angaben von Bouveault und Wahl[1]) durch Einwirkung nitroser Dämpfe auf frisch destillierten Acetessigester bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid gewonnen.

Zur Darstellung seines β-Phenylhydrazons gab man äquimolekulare Mengen Ester und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung unter Eiskühlung langsam zusammen und ließ das Gemisch im Eisschrank stehen. Nach einiger Zeit begann sich ein Öl abzuscheiden, das bald krystallinisch erstarrte. Der Schmelzpunkt des reinen, aus Ligroin umkrystallisierten Körpers lag in Übereinstimmung mit den Angaben von Bouveault und Wahl bei 102—103°.

Als äquimolekulare Mengen dieses Hydrazons und salzsauren asymm. Benzoylphenylhydrazins in methylalkoholischer Lösung 3 Stunden auf dem Wasserbade digeriert wurden, entstand als einziges Reaktionsprodukt der Azokörper vom Schmelzpunkt 155°.

Bei einem zweiten Versuch setzte man zur Bindung der frei werdenden Salzsäure dem Gemisch Natriumacetat hinzu. Nach einstündiger Digestion war das Hydrazon zum größten Teil noch unverändert, nach $2^1/_2$ Stunden war wiederum der Oxyazokörper entstanden. Ein Zwischenprodukt konnte nicht isoliert werden.

[1]) Compt. rend. **138,** 1221 (1904).

Während die Gewinnung eines Monophenylhydrazons des Diketobuttersäureesters keine Schwierigkeiten bietet, entsteht nach unseren Versuchen aus asymm. Benzoylphenylhydrazin und dem Ester regelmäßig das *Dibenzoylosazon* des Esters, selbst wenn man ganz in der Kälte arbeitet und weniger als 1 Molgew. Benzoylphenylhydrazin auf 1 Molgew. des Esters anwendet.

Beispielsweise löste man 1 g Ester in viel Methylalkohol und ließ an der Turbine unter guter Eiskühlung langsam eine Lösung von 1,5 g Benzoylphenylhydrazinchlorhydrat zutropfen. Das Ganze blieb darauf 10 Tage im Eisschrank stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle schmolzen roh bei 170°, nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol bei 190°. Dies ist aber der Schmelzpunkt des reinen Dibenzoylosazons, das man rascher und in besserer Ausbeute erhält, wenn man die Komponenten im richtigen Mengenverhältnis bei Wasserbadtemperatur aufeinander einwirken läßt.

Lange, weiße Prismen. Leicht löslich in absol. Alkohol, ziemlich schwer in Methylalkohol, schwer in Ligroin und Äther.

0,1516 g gaben 14,4 ccm Stickgas bei 17,5° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_{32}H_{28}O_4N_4$	Gef.
N	10,5	10,8

Eine Probe des Körpers wurde einige Zeit mit überschüssiger 10 prozentiger alkoholischer Kalilauge unter Rückfluß gekocht. Nach dem Verdünnen mit Wasser fällte Essigsäure das Oxyazopyrazol vom Schmelzpunkt 155° aus.

Auch das *Dimethylosazon* des Diketobuttersäureesters wurde gelegentlich dargestellt. Man digerierte eine methylalkoholische Lösung von Diketobuttersäureäthylester (1 Molgew.) und asymm. Methylphenylhydrazin (2 Molgew.) 2 Stunden auf dem Wasserbade und stellte die Flüssigkeit dann in den Eisschrank. Das Reaktionsprodukt schied sich zunächst ölig aus, erstarrte dann zu

einer harten Krystallmasse und wurde aus Alkohol umkrystallisiert.

Hellgelbe, glänzende Prismen vom Schmelzp. 103° bis 104°. Im allgemeinen leicht löslich.

0,1725 g gaben 24,6 ccm Stickgas bei 22° und 746 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{24}O_2N_4$	Gef.
N	15,9	15,8

Über das *Osazon* der *freien Diketobuttersäure* ist schon in der Einleitung das Nötige gesagt worden.

Methylphenylhydrazon des 1-Phenyl-3-methyl-4-keto-pyrazolons-5.

Zu einer Lösung von Ketopyrazolon (121°) in kaltem verdünnten Methylalkohol, die mit einigen Kubikzentimetern Eisessig versetzt war, fügte man die äquimolekulare Menge essigsauren asymm. Methylphenylhydrazins. Nach längerem Kratzen begann die Abscheidung dunkelgelber Krystalle und war nach 8stündigem Stehen im Eisschrank beendigt. Die Substanz ließ sich aus verdünnter Essigsäure oder noch besser aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren.

Orangegelbe, glänzende, verfilzte Nadeln. Schmelzpunkt 144°. Leicht löslich in Eisessig und Alkohol, schwerer in Äther und Ligroin.

0,1620 g gaben 28,1 ccm Stickgas bei 23° und 744 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{16}ON_4$	Gef.
N	19,2	19,0

Derselbe Körper entstand, wenn das Diketon mit überschüssigem Methylphenylhydrazin 4 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt wurde. Ob bei höherer Temperatur ein Osazon entsteht, wurde nicht geprüft.

Die Verbindung ist unlöslich in *Alkalien*; erwärmt man sie aber einige Zeit mit alkoholischer Lauge, so bleibt die Flüssigkeit nach dem Abdampfen des Alkohols beim Verdünnen mit Wasser klar. Säuren rufen einen flockigen, dunkelgelben Niederschlag hervor, der sich in Soda löst und durch Säuren wieder hergestellt werden kann. Es ist also unter Ringsprengung eine Säure entstanden.

Nach dem Trocknen im Vakuum schmolz das Produkt zwischen 60° und 70° unter Blasenbildung zusammen. Auf seine Reinigung wurde verzichtet.

Die *Reduktion* des Hydrazons wurde in üblicher Weise mit Zinkstaub und Eisessig in alkoholischer Lösung vorgenommen, und darauf die durch Soda annähernd neutralisierte Flüssigkeit mit Wasserdampf behandelt. Es ging keine Spur von *Anilin* über; dagegen konnte *Methylanilin* in Form seines Platinsalzes isoliert werden.

Methylierung des 1-Phenyl-3-methyl-4-benzolazo-5-oxypyrazols.

Bei den in großer Zahl ausgeführten Methylierungsversuchen entstanden regelmäßig, soweit überhaupt eine Umsetzung stattgefunden hatte, Gemische von unverändertem Ausgangsmaterial, dem soeben beschriebenen Methylphenylhydrazon (144°) und dem O-Methyläther des Oxyazokörpers. Durch kurze Behandlung mit alkoholischer Lauge konnte aus diesen Gemengen die unveränderte Substanz entfernt werden; aus dem alkaliunlöslichen Rückstand wurde durch fraktionierte Krystallisation der schwer lösliche N-Methyläther gewonnen. Ließ man die alkoholische Lauge kräftiger einwirken, so ging auch dieser Äther, wie erwähnt, in ein alkalilösliches Produkt über, und der O-Methyläther blieb allein übrig.

Als Beispiele beschreiben wir einen mit Jodmethyl und einen mit Dimethylsulfat ausgeführten Versuch.

a) 3 g Oxyazokörper (155°) wurden mit 4,8 ccm einer 5 prozentigen Natriummethylatlösung und 1,6 g Jodmethyl versetzt, worauf man das Ganze 3 Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbade erwärmte. Beim Erkalten schieden sich reichliche Mengen hellgelber Krystalle aus, die bei 128° schmolzen. Das Produkt wurde in so viel warmem Alkohol gelöst, daß beim Abkühlen nichts mehr ausfiel, dann die Lösung mit verdünnter Natronlauge versetzt und mit Wasser ausgespritzt. Als die ausgefällte Substanz zum zweiten Male

in gleicher Weise behandelt wurde, ging nichts mehr in die Lauge hinein. Umkrystallisieren aus Alkohol lieferte alsdann *Methylphenylhydrazon* vom Schmelzp. 144°.

b) Zu einer Lösung von 1 Molgew. Oxyazopyrazol (155°) und $1\frac{1}{2}$ Molgew. Ätznatron in heißem Alkohol ließ man unter stetem Umschütteln 2 Molgew. Dimethylsulfat tropfenweise zufließen. Man erwärmte darauf das Gemisch noch weiter, bis plötzlich die dunkelrote Farbe der Flüssigkeit in ein helles Orange umschlug. Nun wurde der Alkohol verdunstet, der Rückstand scharf abgesaugt, in wenig Methylalkohol aufgenommen und mit überschüssiger Natronlauge versetzt. Sobald man annehmen konnte, daß das Methylphenylhydrazon (144°) in Säure verwandelt war, verdünnte man die Lösung stark mit Wasser. Es schied sich ein hellgelb gefärbtes Produkt aus, das sich aus wenig Methylalkohol umkrystallisieren ließ und der gesuchte *O-Methyläther* war.

Derbe, gelbe Krystalle vom Schmelzp. 78°. In den meisten Mitteln sehr leicht löslich.

0,0632 g gaben 10,5 ccm Stickgas bei 21° und 763 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{16}ON_4$	Gef.
N	19,2	18,9

Nach längerem Kochen mit alkoholischer Natronlauge wurde der Körper unverändert zurückgewonnen.

Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in alkoholischer Lösung entstand reichlich *Anilin*.

III. Vermischte Beobachtungen über einige Ketohydrazone.

Mitbearbeitet von *A. Boennecke*.

Aus *Acenaphthenchinon* und *Phenylhydrazin* haben Graebe und Gfeller[1]) bei Wasserbadtemperatur ein Monohydrazon, bei 140° ein Osazon dargestellt.

Die Benzoylierung oder Acetylierung des Monohydrazons ist uns nicht gelungen, denn bei den ver-

[1]) Diese Annalen **276**, 10 (1893).

schiedenen Versuchen wurde das Ausgangsmaterial im wesentlichen unverändert zurückgewonnnen. Eine *Benzoylverbindung* konnte jedoch leicht durch Kondensation von Acenaphthenchinon mit salzsaurem asymm. Benzoylphenylhydrazin gewonnen werden. Diese Substanz schmilzt bei 170—171° und ist orangerot gefärbt; sie besitzt eine etwas hellere Farbe als die rote Stammsubstanz. Das analog dargestellte *Methylphenylhydrazon* des Chinons ist dunkelrot gefärbt. Beide Verbindungen geben bei der reduktiven Spaltung keine Spur von Anilin. Daraus folgt, daß im Gegensatz zu den in den beiden vorhergehenden Mitteilungen beschriebenen Benzoylverbindungen in diesem Fall das *N-Benzoylat* existenzfähig ist.

Es liegt kein Grund vor, der Stammsubstanz eine andersartige Konstitution zuzuschreiben wie ihrem Benzoylderivat, vielmehr spricht umgekehrt ihre Indifferenz gegen Acylierungsmittel eher zugunsten der Hydrazonformel. Man darf daher, wie bisher, die Substanz als das *Monophenylhydrazon* des Acenaphthenchinons betrachten.

Zu analogen Ergebnissen hat die Untersuchung der entsprechenden *Campherderivate* geführt.

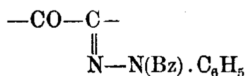
Das Produkt, das einerseits aus Campherchinon und Phenylhydrazin, andererseits aus Campher oder Camphocarbonsäure und Phenyldiazoniumsalzen entsteht und als *Campherchinonphenylhydrazon* bezeichnet wird, konnte gleichfalls nicht direkt benzoyliert werden. Dagegen entstand das gewünschte *Benzoylat* bei der Einwirkung von salzsaurem asymm. Benzoylphenylhydrazin auf das Chinon. Schon die fast rein weiße Farbe dieses Körpers sprach dafür, daß in ihm der Benzoesäurerest am Stickstoff haftet, und dieser Voraussicht entsprechend liefert die Substanz bei der reduktiven Spaltung ausschließlich Benzanilid, kein Anilin. Die Verbindung ist also gleichfalls ein *N-Derivat*, und da auch die Stammsubstanz nur verhältnismäßig schwach gelb gefärbt ist, wird auch sie kein Azokörper, sondern ein *Hydrazon* sein.

Die mehrfach erörterte Frage, ob das Campherchinonphenylhydrazon in verschiedenen Formen auftreten kann, haben wir nicht geprüft. Bei allen Darstellungen haben wir, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Lapworth und Hann[1]), immer nur *eine* Modifikation erhalten, die alle Kennzeichen einer einheitlichen Substanz aufwies. Den Schmelzpunkt des Hydrazons fanden wir in der Regel bei etwa 178—180^0, doch schmolzen einzelne Präparate etwas höher, beispielsweise bei 183^0.

Auffallend war das Verhalten der beiden besprochenen Benzoylverbindungen gegen *verseifende Mittel.* Im allgemeinen gilt bekanntlich die Regel, daß Säurereste, die am Stickstoff haften, schwerer abgespalten werden als solche, die an Sauerstoff gebunden sind. Jene beiden Substanzen werden jedoch bereits in der Kälte durch alkoholische Laugen rasch verseift, und aus dem Benzoylphenylhydrazon des Acenaphthenchinons[2]) vermögen selbst Ammoniak, Soda und Anilin das Benzoyl abzuspalten. Wir waren daher anfangs geneigt, das Acenaphthenderivat für einen O-Ester zu halten, bis die reduktive Spaltung das Gegenteil bewies.

Ähnliche Beobachtungen sind im hiesigen Institut auch bei den Benzoylverbindungen einiger anderer cyclischer Ketohydrazone gemacht worden. Andererseits erwiesen sich die *Benzoylderivate* vom *Phenylhydrazon* des *Acetessigesters*, vom *Osazon* des *Diacetyls* und vom *Phenylhydrazon* des *Benzils*, die wir zum Vergleich darstellten, sämtlich in der Kälte und zum Teil auch in der Hitze widerstandsfähig gegen alkoholisches Alkali.

Da in dem alkalibeständigen Benzoylphenylhydrazon des Benzils dieselbe Gruppe



[1]) Journ. chem. Soc. 81, 1514 (1902).

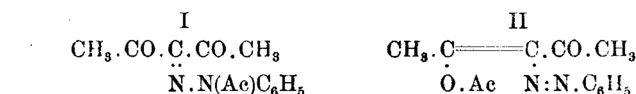
[2]) Mit dem Campherderivat sind solche Versuche nicht ausgeführt worden.

vorkommt, wie in den leicht verseifbaren Benzoylhydrazonen des Acenaphthen- und Campherchinons, so kann nicht die Nachbarschaft des Carbonyls die geringe Beständigkeit dieser Benzoylverbindungen bedingen. Auch besteht in dieser Beziehung kein durchgehender Unterschied zwischen den Derivaten cyclischer und acyclischer Ketone, denn das Benzoylphenylhydrazon des 2,3,4-Triketopentans (vgl. unten) läßt sich ebenso leicht verseifen wie jene Acenaphthen- und Campherderivate.

Gesetzmäßige Beziehungen zwischen dem Verhalten von N-Estern gegen verseifende Mittel und ihrer Konstitution lassen sich mithin vorläufig nicht erkennen. Daraus folgt für die Praxis, daß man aus der Leichtverseifbarkeit eines Esters nicht ohne weiteres den Schluß ziehen darf, daß sein Acyl an Sauerstoff gebunden ist. Der umgekehrte Schluß, daß in schwer verseifbaren Acylderivaten der Säurerest am Stickstoff haftet, behält dagegen innerhalb der hier in Betracht kommenden Körpergruppen bis auf weiteres seine Gültigkeit.

Daß die aus Diazoverbindungen und acyclischen Körpern mit einer reaktionsfähigen Gruppe $-CO-CH_2-X$ entstehenden Substanzen keine Azokörper, sondern Hydrazone sind, ist heute wohl von der ganz überwiegenden Mehrheit der Chemiker anerkannt. Wir haben uns daher mit einer Stichprobe auf diesem Gebiet begnügt und haben den Beweis, den v. Pechmann[1]) für die wahre Natur des sogenannten „Benzolazoacetylacetons" erbracht hat, ergänzt.

v. Pechmann wies seinerzeit nach, daß die Acetyl- und die Benzoylverbindung des fraglichen Körpers bei der reductiven Spaltung Acetanilid und Benzanilid liefern. Damit erschien damals bewiesen zu sein, daß diese Körper nach dem Schema I



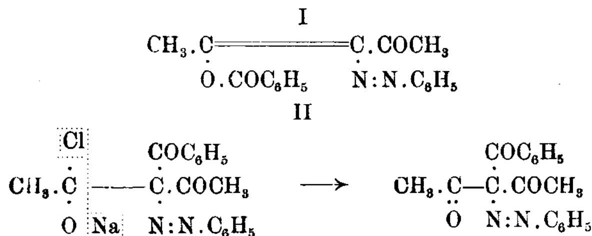
I	II
$CH_3.CO.C.CO.CH_3$ $\quad\quad\quad\quad N.N(Ac)C_6H_5$	$CH_3.C{=\!=}C.CO.CH_3$ $O.Ac \quad N{:}N.C_6H_5$

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 25, 3190 (1892).

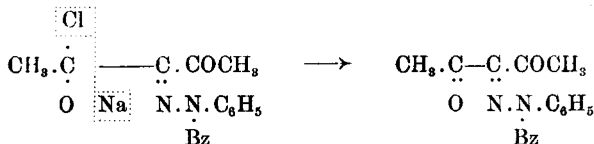
gebaut sind. Da aber nach unseren heutigen Erfahrungen möglicherweise infolge einer Wanderung der Säurereste auch aus den isomeren Substanzen II Säureanilide bei der Reduktion entstehen könnten, war noch zu prüfen, ob bei jener Reaktion kein freies Anilin auftritt. Der Versuch, den wir mit der *Benzoylverbindung* anstellten, verlief in der erwarteten Weise: es wurde nicht die geringste Menge Anilin gefunden; die Acylverbindungen des „Benzolazoacetylacetons" sind also sicher *N-Ester.* Dafür spricht auch ihre Farblosigkeit.

Diese Acylverbindungen entstehen sowohl aus der freien Stammsubstanz, wie aus deren Alkalisalzen. Das letztere ist wichtig für die Beurteilung der Konstitution des Stammkörpers.

Wollte man annehmen, daß diese Verbindung ein Oxyazokörper ist, oder daß sich wenigstens ihre Salze von der Enolform ableiten, so könnte bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Natriumsalz primär entweder durch direkte Substitution der O-Ester I entstehen, oder nach dem zweiten Reaktionsschema das Triketon II.[1])

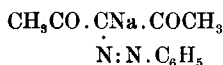


[1]) Auf die Möglichkeit, die Entstehung eines N-Benzoylats aus dem Natriumsalz des Enols nach dem Schema



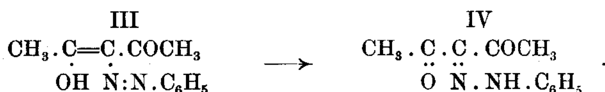
durch Anlagerung von Benzoylchlorid in 1,4-Stellung usw. zu erklären, gehen wir hier nicht ein, da sich dagegen eine ganze Reihe von Bedenken geltend machen läßt, immerhin soll dieser Punkt noch näher geprüft werden.

Zu der zweiten Formel für das Benzoylderivat würde man auch kommen, wenn man mit Bülow[1]) die sauren Eigenschaften der Stammsubstanz auf eine mit zwei Säure- und einem Azorest verbundene Methingruppe zurückführen und dem Natriumsalz die Formel



erteilen wollte.

Im ersten Falle müßte sich der hypothetisch zunächst entstandene O-Ester freiwillig in den tatsächlich erhaltenen N-Ester umgelagert haben. Dies ist nach allem, was man bisher über die Umlagerungsmöglichkeiten im Bereich offenkettenförmiger Acylderivate und namentlich über die Haftenergie von Säureresten, die an ein *alkoholisches* Sauerstoffatom gebunden sind, ermittelt hat[2]), nicht gerade wahrscheinlich, wenn man es auch nicht unbedingt für ausgeschlossen erklären kann. Sollten aber tatsächlich die Acylderivate diese Umlagerung erleiden, so müßte man sie erst recht für die Stammsubstanz annehmen, d. h. die nicht existenzfähige Verbindung III müßte sich sofort in das Hydrazon IV umlagern:



Daß Formel II für das primäre Produkt der Benzoylierung nicht zutrifft, läßt sich experimentell beweisen.

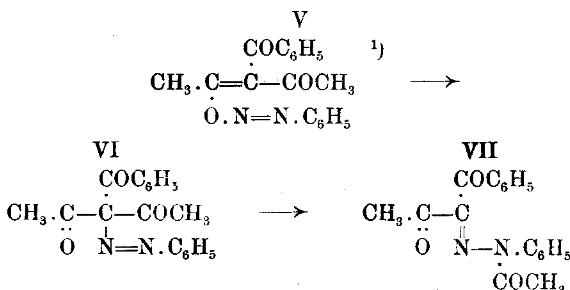
Nach den Untersuchungen von Dimroth[3]) über die Umsetzung von Diazoverbindungen mit aliphatischen Triketonen oder deren Ketoenolformen sollte sich ein Körper von der Formel II aus Benzoylacetylaceton und Phenyldiazoniumchlorid gewinnen lassen, denn nach Dimroth sollte hierbei folgende Reihe von Körpern entstehen:

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 198, 2638 (1899); **35**, 2187 (1902). — Vgl. indessen Anm. 2 auf S. 228 in der vorhergehenden Mitteilung.

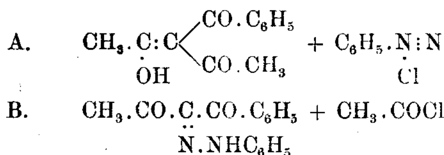
[2]) Vgl. z. B. Auwers, diese Annalen **332**, 169 ff. (1904).

[3]) Vgl. besonders Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 4012 (1908).

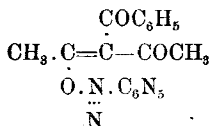


Wir haben diese Reaktionen durchzuführen versucht und haben dabei als erstes Produkt einen goldgelben Körper vom Schmelzp. 77—78° erhalten, der sich in den meisten Stücken analog den von Dimroth und Hartmann[2]) beschriebenen „O-Azokörpern" verhält und daher das erwartete primäre Produkt V darstellt.

Vor allem kuppelt der Körper in alkoholischer Lösung mit β-Naphthol unter Regenerierung von Diacetylbenzoylmethan und wird ferner in der Kälte durch ätherische Salzsäure gespalten. Wie bei den meisten der von Dimroth und Hartmann untersuchten Fälle verläuft diese Art der Spaltung in mehrfachem Sinne. Der Hauptsache nach entstehen die unter A und B verzeichneten Spaltkörper, während die unter C verzeichneten Körper nur in ganz geringen Mengen auftreten.

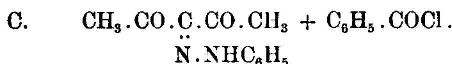


[1]) Die Frage, ob das erste Produkt nicht als Diazoniumsalz

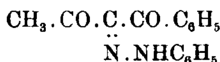


aufzufassen ist (vgl. Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 4304 [1908]) soll hier nicht erörtert werden. Wir gebrauchen in dieser Arbeit die von Dimroth bevorzugte Formulierung.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4460 (1907); **41**, 4012 (1908).

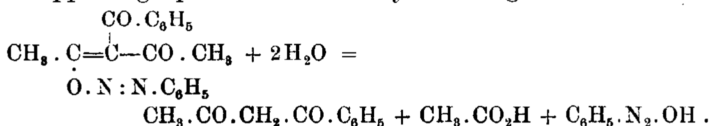


Daß alkoholische Natronlauge aus dem Körper ein Acetyl abspaltet und ihn in das Hydrazon



verwandelt, entspricht gleichfalls den Beobachtungen der genannten Autoren und der Claisenschen Regel.

Kocht man den „O-Azokörper" mit Eisessig, so geht die Zersetzung noch einen Schritt weiter, denn außer einem Essigsäurerest wird auch die stickstoffhaltige Gruppe abgespalten und Benzoylaceton gebildet.



Dagegen ist die Verbindung gegen siedenden Alkohol recht beständig, denn sie wurde nach 7 stündigem Kochen unverändert zurückgewonnen.

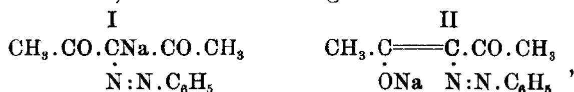
Den echten Azokörper VI haben wir nicht gewinnen können, da die Umlagerung offenbar schwer bei diesem labilen Zwischenprodukt festzuhalten ist und wir nur mit kleinen Mengen arbeiteten. Auch Dimroth und Hartmann konnten nur in einem Falle geringe Mengen eines derartigen Körpers in reinem Zustand isolieren.

Auch die weitere Umlagerung zum Hydrazon VII bot Schwierigkeiten, gelang aber schließlich, als wir das primäre Produkt (77—78°) mehrere Stunden in Toluol kochten. Die weiße Farbe des Umlagerungsproduktes zeigte an, daß ein acyliertes Hydrazon entstanden war. Bestätigt wurde dies durch die reduktive Spaltung, bei der kein Anilin, wohl aber Acetanilid erhalten wurde.

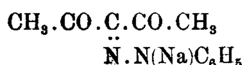
Wäre bei der Benzoylierung des „Benzolazoacetylacetons" primär der Körper II = VI entstanden, so hätte er durch Umlagerung in das gleiche Produkt übergehen müssen, das aus dem „O-Azokörper" entstanden war. Tatsächlich sind aber beide Verbindungen verschieden

Allerdings liegen ihre Schmelzpunkte nahe beieinander, denn jenes Benzoylierungsprodukt schmilzt, wie schon v. Pechmann angibt, bei 160—161°, das isomere Umwandlungsprodukt des „O-Azokörpers" bei 158°; aber ein Gemisch beider Substanzen schmilzt bereits bei etwa 142° zusammen. Ferner wurde bei der reduktiven Spaltung des Umlagerungsproduktes statt Benzanilid, das aus dem Pechmannschen Körper entsteht, *Acetanilid* erhalten.

Man kommt somit zu dem Schluß, daß für das Natriumsalz des „Benzolazoacetylacetons" Formel I ausgeschlossen, Formel II wenig wahrscheinlich ist



und wird daher, wie in manchen anderen Fällen, die Fähigkeit der Stammsubstanz zur Salzbildung auf den sauren Charakter der Imidogruppe zurückführen, d. h. dem Salz die Formel



erteilen.

Danach wären, im Einklang mit der herrschenden Ansicht, das „Benzolazoacetylaceton" und all seine Abkömmlinge bis auf weiteres als *Hydrazonderivate des 2, 3,4-Triketopentans* aufzufassen.

Experimentelles.

Das *Phenylhydrazon* des *Acenaphthenchinons* ist von Graebe und Gfeller in alkoholischer Lösung dargestellt worden. Für die Bereitung größerer Mengen ist das Verfahren umständlich, da 1 g Chinon zu seiner Auflösung ungefähr 280 ccm Alkohol erfordert.

Rasch und bequem erhält man das Hydrazon in folgender Weise:

Zu einer Lösung von 5 g Acenaphthenchinon in 250 ccm heißem Eisessig fügt man 4 g salzsaures Phenylhydrazin, läßt einmal aufkochen und gießt die klare

Flüssigkeit dann in eine Schale. Beim Erkalten scheidet sich das Hydrazon in schönen roten Krystallen ab und schmilzt nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Aceton bei 178°. (Graebe und Gfeller: 179°). Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Kocht man das Reaktionsgemisch zu lange, so erhält man unscharf schmelzende Gemische, aus denen sich reines Hydrazon nur schwer isolieren läßt.

Benzoylphenylhydrazon des Acenaphthenchinons.

Äquimolekulare Mengen von Chinon und salzsaurem Benzoylphenylhydrazin übergießt man mit Alkohol — etwa 60 ccm auf 1 g Chinon —, erhitzt bis zum Sieden, wobei sich alles löst, und gießt dann die dunkelrote Flüssigkeit in eine Schale. Beim Eindunsten krystallisiert das Benzoat in derben, orangeroten, glänzenden Nadeln aus, die man aus Alkohol oder Aceton umkrystallisieren kann. Schmelzp. 170°.

Auch bei der Darstellung dieses Körpers darf man das Reaktionsgemisch nicht zu lange kochen.

0,1547 g gaben 10,1 ccm Stickgas bei 19° und 760 mm Druck.

	Ber. für $C_{25}H_{16}O_2N_2$	Gef.
N	7,4	7,5

Leicht löslich in Chloroform, mäßig in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in Ligroin und Äther.

Alkoholische Lauge verseift den Körper schon in der Kälte in wenigen Minuten.

Als man 0,1 g Benzoat in 15 ccm Alkohol mit 1 ccm konz. Ammoniak über Nacht stehen ließ, hatte sich am folgenden Tage fast reines Hydrazon abgeschieden. Ein ähnlicher Versuch mit Soda lieferte ein Gemisch von Hydrazon und unveränderter Benzoylverbindung.

Auch Anilin verseifte das Benzoat bei längerem Stehen in der Kälte.

Zur *reduktiven Spaltung* versetzte man eine Lösung der Benzoylverbindung in Essigester bei Zimmertemperatur abwechselnd mit Zinkstaub und Eisessig, bis nach etwa 1 Stunde die anfänglich tief rote Flüssigkeit hell-

gelb geworden war. Man filtrierte vom Zinkschlamm ab, neutralisierte das Filtrat mit Soda und leitete Wasserdampf durch: es ging kein Anilin über. Dagegen konnte aus dem Kolbenrückstand nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch Äther *Benzanilid* isoliert werden.

Methylphenylhydrazon des Acenaphthenchinons.

Versuche, das Hydrazon (178°) mit Natrium und Jodmethyl im Rohr zu methylieren, verliefen nicht günstig. Dagegen gelang die Kondensation des Chinons mit Methylphenylhydrazin.

1 g Chinon und 0,7 g Hydrazin wurden in wenig siedendem Methylalkohol gelöst und 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Beim Erkalten schied sich das Reaktionsprodukt in schönen Krystallen aus, die zweimal aus Aceton umkrystallisiert wurden.

Dunkelrote, drusenförmig verwachsene, kleine Nadeln vom Schmelzp. 114°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in Ligroin und Petroläther.

0,1841 g gaben 16,1 ccm Stickgas bei 13° und 749 mm Druck.

	Ber. für $C_{19}H_{14}ON_2$	Gef.
N	9,8	10,1

Bei der *reduktiven Spaltung*, die mit Zinkstaub und Eisessig in alkoholischer Lösung vorgenommen wurde, entstand kein Anilin, sondern *Methylanilin.*

Benzoylphenylhydrazon des Campherchinons.

Eine methylalkoholische Lösung äquimolekularer Mengen von Campherchinon und salzsaurem asymm. Benzoylphenylhydrazin wurde einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Es schied sich bald ein dunkles Öl ab, das beim Erkalten zu einem harten Krystallkuchen erstarrte. Die Masse wurde mit Methylalkohol verrieben und einmal aus Alkohol umkrystallisiert.

Sehr feine, filzartig verwachsene Nadeln von fast rein weißer Farbe. Schmelzp. 153°. Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Ligroin.

0,1699 g gaben 11,9 ccm Stickgas bei 16° und 753 mm Druck.

	Ber. für $C_{23}H_{24}O_2N_2$	Gef.
N	7,8	8,0

Die Substanz wird durch kalte alkoholische Lauge ebenso rasch verseift wie das entsprechende Acenaphthenderivat.

Die in gleicher Weise durchgeführte *reduktive Spaltung* lieferte *Benzanilid,* aber keine Spur von Anilin.

Benzoylphenylhydrazon des Acetessigsäureäthylesters.

Als eine stark verdünnte alkoholische Lösung von 1,9 g salzsaurem asymm. Benzoylphenylhydrazin zu 1 g frisch destilliertem Acetessigester gegeben wurde, schied sich ein öliges Kondensationsprodukt aus, das beim Kratzen zu einer weißen Masse erstarrte. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol schmolz die Substanz unter vorhergehendem Erweichen konstant bei 144—145°.

Derbe, weiße, anscheinend quadratische Krystalle. Im allgemeinen leicht löslich.

0,1759 g gaben 13,5 ccm Stickgas bei 16° und 754 mm Druck.

	Ber. für $C_{19}H_{20}O_3N_2$	Gef.
N	8,6	8,8

Die Substanz wurde $^5/_4$ Stunden auf dem Wasserbade mit alkoholischer Kalilauge gekocht. Geruch nach Benzoesäureester trat nicht auf. Beim Ansäuern der Lösung fielen weiße Flocken einer Säure aus, die sich aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisieren ließ.

Die Analyse zeigte, daß der Ester nur verseift, das Benzoyl aber nicht abgespalten worden war, in der Substanz also das *Benzoylphenylhydrazon* der *Acetessigsäure* vorlag.

0,1617 g gaben 13,2 ccm Stickgas bei 18° und 758 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{16}O_3N_2$	Gef.
N	9,5	9,4

Der Körper krystallisiert in kleinen, weißen Prismen,

schmilzt bei 203° und wird von den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht aufgenommen.

Dibenzoylosazon des Diacetyls.

Wurden äquimolekulare Mengen von Diacetyl und salzsaurem asymm. Benzoylphenylhydrazin in methylalkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, so fiel rasch ein feines Krystallmehl aus. Der Körper wurde mit Alkohol, in dem er fast unlöslich ist, ausgekocht, aus siedendem Eisessig umkrystallisiert und dann analysiert.

0,1525 g gaben 15,8 ccm Stickgas bei 22° und 752 mm Druck.

	Ber. für $C_{30}H_{26}O_2N_4$	Gef.
N	11,8	11,6

Statt des erwarteten Monobenzoylphenylhydrazons war somit das entsprechende Osazon entstanden.

Der Versuch wurde unter Eiskühlung mit dem gleichen Ergebnis wiederholt.

Selbst als man Lösungen von 2 Molgew. Diacetyl und 1 Molgew. Benzoylphenylhydrazinchlorhydrat bei einer Temperatur von — 15° zusammenbrachte, wurde als einziges Reaktionsprodukt das gleiche Osazon erhalten.

Feine Nädelchen vom Schmelzp. 249°. In den meisten Mitteln auch in der Hitze schwer löslich oder unlöslich.

Von alkoholischer Natronlauge wurde der Körper bei dreistündigem Kochen nicht verändert.

Benzoylphenylhydrazon des Benzils.

1 g Benzil und die äquimolekulare Menge salzsaures asymm. Benzoylphenylhydrazin wurden mit 80—100 ccm Methylalkohol $1^1/_2$ Stunden gekocht. Den ausgeschiedenen weißen Körper krystallisierte man aus Ligroin um.

Feine, dünne, prismatische Nadeln. Schmelzp. 176°. Mäßig löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Ligroin, schwer in Eisessig.

0,1630 g gaben 10,0 ccm Stickgas bei 20° und 751 mm Druck.

	Ber. für $C_{27}H_{20}O_2N_2$	Gef.
N	6,9	6,9

Zur *reduktiven Spaltung* wurde der Körper in Essigester gelöst und bei Zimmertemperatur mit Zinkstaub und Eisessig behandelt. Nach etwa 20 Minuten war die anfangs goldgelbe Lösung farblos geworden, worauf man sie in der üblichen Weise aufarbeitete. Anilin war nicht vorhanden; *Benzanilid* schied sich beim Erkalten der mit Wasserdampf behandelten Flüssigkeit ab und wurde durch Umkrystallisieren aus Ligroin gereinigt.

Auf Zusatz von Laugen färbte sich die Lösung des benzoylierten Hydrazons carminrot, doch trat in der Kälte keine Abspaltung des Benzoesäurerestes ein, denn als eine solche Lösung über Nacht gestanden hatte, fiel auf Zusatz von Essigsäure das Ausgangsmaterial unverändert aus.

3-Benzoylphenylhydrazon des 2,3,4-Triketopentans.

Das *Benzolazoacetylaceton* oder richtiger *Phenylhydrazon* des *2,3,4-Triketopentans* entsteht nach Beyer und Claisen[1]) durch Vermischen der wäßrigen Lösungen von Acetylacetonnatrium und Diazobenzolchlorid. Bei Verarbeitung größerer Mengen kommt es jedoch leicht vor, daß infolge der Reaktionswärme nebenbei oder selbst als Hauptprodukt die Formazylverbindung



entsteht. Wir fanden es daher zweckmäßiger, in folgender Weise zu arbeiten:

Zu einer Suspension von Acetylaceton (1 Molgew.) in Wasser fügt man genau $^1/_2$ Molgew. Soda, schüttelt, bis alle Öltropfen verschwunden sind und läßt nun unter guter Kühlung und Turbinieren langsam die mit Soda genau neutralisierte Lösung von 1 Molgew. Phenyldiazoniumchlorid zutropfen. Das Hydrazon scheidet sich krystallinisch aus und kann nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol für alle Zwecke verwendet werden.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 1702 (1888).

Zur Gewinnung der *Benzoylverbindung* stellte v. Pechmann[1]) zunächst durch 30stündige Digestion des Hydrazons mit Äther und Natriumdraht das Natriumsalz dar und erwärmte dieses mit der berechneten Menge Benzoylchlorid einige Stunden auf dem Wasserbade. Hierbei wurde ein Teil des Hydrazons regeneriert.

Viel bequemer läßt sich das Benzoat nach der Schotten-Baumannschen Methode gewinnen. Beispielsweise ließ man zu einer Lösung von 2 g Substanz in Methylalkohol aus zwei Tropftrichtern 7 g Benzoylchlorid und eine Lösung von 4,7 g Ätznatron in 70 ccm Wasser unter Turbinieren und Eiskühlung zufließen. Das anfangs pechartige Reaktionsprodukt wurde mit Methylalkohol verrieben, besaß nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den richtigen Schmelzp. 160—161° und war nur ganz schwach gelblich gefärbt. Die Ausbeute war recht gut.

Einmal wurde bei einem solchen Versuch in geringer Menge ein goldgelb gefärbtes Produkt erhalten, das bedeutend tiefer — bei 134° — schmolz und nach einer Stickstoffbestimmung isomer mit dem Benzoat (160—161°) zu sein schien.

0,1773 g gaben 14,3 ccm Stickgas bei 18° und 746 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{16}O_3N_2$	Gef.
N	9,1	9,1

Wir haben wiederholt versucht, den Körper wiederzugewinnen, jedoch bis jetzt ohne Erfolg. Die Frage nach seiner Natur läßt sich daher vorläufig nicht beantworten.

Bei der *reduktiven Spaltung* des Benzoates vom Schmelzp. 160—161° entstand in reichlicher Menge *Benzanilid* ohne eine Spur von Anilin.

Von alkoholischem Alkali wird der Körper schon in der Kälte rasch verseift.

O-Benzolazodiacetylbenzoylmethan.

Benzoylacetylaceton (1 Molgew.), das nach der Vorschrift von Claisen dargestellt worden war, wurde in

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 25, 3194 (1892).

alkoholischer Lösung durch Zusatz von $^1/_2$ Molgew. Soda in sein Natriumsalz verwandelt. Alsdann ließ man in die gut gekühlte Lösung unter fortgesetztem Rühren die berechnete Menge einer genau neutralisierten Lösung von Phenyldiazoniumchlorid eintropfen. Die Flüssigkeit färbte sich sofort gelb und bald schied sich der Azokörper, meist gut krystallisiert, ab. Ballte sich das Produkt ausnahmsweise zu harzigen Klumpen zusammen, so zerfiel es doch beim Verreiben mit etwas Methylalkohol sofort zu Krystallen. Zur Reinigung wurde die Substanz zweimal aus Methylalkohol umkrystallisiert.

Goldgelbe, prismatische Nadeln aus Methyl- oder Äthylalkohol; hellgelbe, drusenförmig verwachsene Krystalle aus Ligroin. Im allgemeinen leicht löslich. Schmelzpunkt 77—78°.

0,2548 g gaben 19,8 ccm Stickgas bei 14° und 760 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{16}O_3N_2$	Gef.
N	9,1	9,1

Kochender Alkohol veränderte den Körper nicht.

Eine Probe blieb 20 Minuten in einer Lösung von *alkoholischer Natronlauge* stehen. Auf Zusatz von Wasser fiel ein gelber Körper aus, der roh bei 96°, nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin oder Alkohol konstant bei 99° schmolz. Die Verbindung erwies sich hierdurch und durch direkten Vergleich als sg. *Benzolazobenzoylaceton*, d. h. als ein *Phenylhydrazon* des *Methylphenyltriketons*.

Eine andere Probe wurde 1 Stunde mit *Eisessig* gekocht. Wasser fällte ein Öl aus, das auch durch Abkühlen und Kratzen nicht zum Erstarren zu bringen war und deshalb zur Reinigung mit Wasserdampf übergetrieben wurde. Nunmehr erstarrte das Produkt im Eisschrank und konnte aus Ligroin umkrystallisiert werden. Der Körper war stickstofffrei, gab mit Eisenchlorid eine bordeauxrote Färbung und schmolz bei 59°. Dies ließ auf *Benzoylaceton* schließen, das in reinem Zustand bei 61° schmilzt. Beide Substanzen erwiesen sich in der Tat identisch.

Die Spaltung des Azokörpers (77°) durch *ätherische Salzsäure* ging allmählich vor sich; bei kleineren Mengen war sie nach 12 Stunden beendigt. Ließ man die Lösungen eindunsten und krystallisierte den Rückstand nach dem Waschen mit etwas Natronlauge aus Alkohol um, so erhielt man das „Benzolazobenzoylaceton“ vom Schmelzp. 99°. Aus dem alkalischen Filtrat fiel beim Ansäuern etwas Benzoesäure aus. Salzsäure ruft also die gleiche Spaltung hervor wie alkoholische Lauge, doch wird aus einem geringen Teil der Substanz statt Acetyl Benzoyl abgespalten. Die nach Dimroths Versuchen zu erwartende dritte Art der Zersetzung: Abspaltung des Azorestes, konnte auch nachgewiesen werden, denn auf Zusatz von β-Naphthol trat in der Reaktionsflüssigkeit Farbstoffbildung ein.

Als alkoholische Lösungen von 0,5 g Azokörper (77°) und 0,24 g *β-Naphthol* in der Kälte vermischt wurden, färbte sich die Flüssigkeit augenblicklich blutrot und schied im Laufe von 12 Stunden Krystalle von reinem *Benzolazo-β-naphthol* — Schmelzp. 134° — ab. Das Filtrat wurde gänzlich eingedunstet und der Rückstand mit Soda verrieben. Es blieb eine weitere Menge des Azofarbstoffes zurück; dem Filtrat wurde nach dem Ansäuern durch Äther *Benzoylacetylaceton* entzogen.

Zur *Reduktion* wurde der Azokörper mit Eisessig und Zinkstaub behandelt. Um die Menge des hierbei entstandenen Anilins zu bestimmen, verwandelte man es nach dem Übertreiben mit Wasserdampf in Benzanilid. Erhalten wurden 0,85 g statt 1,8. Es war mithin etwa die Hälfte der Reste $—N:NC_6H_5$ in Anilin, die andere Hälfte in Phenylhydrazin verwandelt worden, dessen Anwesenheit durch Fehlingsche Lösung nachgewiesen wurde.

Umlagerung in ein Acetylphenylhydrazon des Methylphenyltriketons.

Beim Kochen mit Flüssigkeiten, deren Siedepunkt unter 100° lag, blieb der O-Azokörper unverändert;

ebenso, als er in ätherischer Lösung 5 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt wurde. Da es sich bei einer Reihe von Erhitzungsversuchen im Schwefelsäurebade gezeigt hatte, daß die Substanz kurzes Erhitzen auf etwa 110—112° verträgt, über 112° aber sich sofort vollkommen zersetzt, wurde eine Probe 4 Stunden mit *Toluol* gekocht. Die Lösung färbte sich allmählich schmutzigrot und hinterließ nach dem Verdunsten eine dunkle Schmiere, die auf Ton gestrichen wurde. So erhielt man geringe Mengen eines festen Körpers, der aus Alkohol umkrystallisiert werden konnte und das gewünschte *Acetylphenylhydrazon* darstellte.

Mehrfache Wiederholungen des Versuches mit kleinen Substanzmengen lieferten schließlich 0,25 g eines rein weißen, atlasglänzenden Präparates, das konstant bei 158° schmolz.

0,1172 g gaben 8,8 ccm Stickgas bei 16° und 761 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{16}O_3N_2$	Gef.
N	9,1	8,8

Der Rest der Substanz wurde mit Eisessig und Zinkstaub bei Wasserbadtemperatur *reduziert.* Anilin fehlte unter den Spaltprodukten vollständig. Dagegen ließen sich aus den ätherischen Auszügen der vorher mit Schwefelsäure angesäuerten Flüssigkeit geringe Mengen einer Substanz gewinnen, die von heißem Wasser aufgenommen wurde und aus Ligroin umkrystallisiert werden konnte. Der Schmelzpunkt des so gewonnenen Körpers lag bei 110—111°; ein Gemisch von ihm mit reinem Acetanilid bei 112—113°. Danach war das Spaltungsprodukt *Acetanilid.*

(Geschlossen den 18. Dezember 1910.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Pyrononsynthesen mit Hilfe der Tertiärbasenreaktion II;

von *E. Wedekind*; in Gemeinschaft mit *J. Häussermann*, *W. Weisswange* und *M. Miller*.

[Sechste Mitteilung über Kondensationsprodukte aus Säurehaloiden.[1])]

(Aus den Chemischen Instituten der Universitäten Tübingen und Straßburg.)

(Eingelaufen am 2. November 1910.)

Die Tertiärbasenreaktion — abgekürzte Bezeichnung für die bei der Einwirkung von Tertiärbasen auf starke Säurehaloide vorgehenden Umsetzungen — führt entweder zu carbocyclischen Verbindungen [Cyclobutanderivaten[2])] durch Vermittelung der zunächst entstehenden Ketene oder zu heterocyclischen Verbindungen, und zwar zu *Pyrononen*. Der erste Abkömmling dieser Reihe, der durch innere Kondensation eines Säurechlorides synthetisiert wurde, war die *Dehydracetsäure* aus Acetylchlorid und Triäthylamin[3]); die seinerzeit ausgesprochene Vermutung, daß diese Reaktion über das durch Abspaltung von Chlorwasserstoff aus *einem* Molekül Acetylchlorid entstehende Produkt gehe, ist inzwischen durch die Arbeit von Staudinger und Klever[4]) über das einfachste Keten C_2H_2O bestätigt worden; dieses polymerisiert sich tatsächlich unter dem Einfluß von Tertiärbasen, wie Triäthylamin und Pyridin zu Dehydracetsäure $C_8H_8O_4$.

---

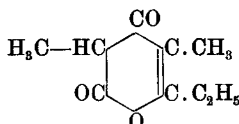
[1]) Frühere Mitteilungen siehe diese Annalen **323**, 246ff. (1902); Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1631ff. (1906); **41**, 2297 (1908); **42**, 1269 (1909); **43**, 834 (1910).

[2]) E. Wedekind und W. Weisswange, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1631ff. (1906).

[3]) E. Wedekind, diese Annalen **323**, 247 (1902).

[4]) Ber. d d. chem. Ges. **41**, 297 (1908); vgl. auch Wilsmore, Journ. chem. Soc. **91**, 1939 (1907).

Ein weiteres Pyronon habe ich dann in Gemeinschaft mit J. Häussermann[1]) aus dem *Propionylchlorid* gewonnen; dasselbe besitzt aber nicht die vierfache, sondern nur die dreifache Molgröße des Monomethylketens C_3H_4O, dessen intermediäre Bildung angenommen werden könnte. Dieses Kondensationsprodukt, welches wir als *α'-Äthyl-β-β'-dimethylpyronon*



angesprochen haben, entsteht in so schlechter Ausbeute, daß eine eingehende Untersuchung nicht möglich war. Inzwischen wurden nun mehrere analoge Kondensationsprodukte aus Säurehaloiden dargestellt, welche z. T. eingehend studiert werden konnten. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind zugleich eine Stütze für die Formulierung des Pyronons aus Propionylchlorid.

In Gemeinschaft mit den Herren J. Häussermann, W. Weisswange und M. Miller habe ich die Produkte der Einwirkung von starken Tertiärbasen auf Phenylacetylchlorid, Hydrozimtsäurechlorid, p-Nitrophenylessigsäurechlorid und n-Butyrylchlorid untersucht. In keinem Falle konnte die Bildung eines Cyclobutanderivates beobachtet werden; dieser Reaktionsverlauf scheint auf die Gruppierung $(R)_2$—CH.CO.Hlg beschränkt zu sein[2]); es entstehen durchweg Pyrononabkömmlinge.

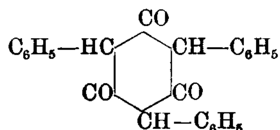
Am leichtesten zugänglich ist das *Kondensationsprodukt aus Phenylacetylchlorid*, welches auch relativ beständig und zu verschiedenen Umsetzungen geeignet ist; seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{24}H_{16}O_3$. Es hat also die *dreifache* Molekulargröße des Phenylketens C_6H_5—CH=CO, dessen primäre Bildung denkbar

---

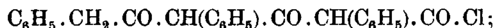
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2297 (1908).

[2]) Von derartigen Säurechloriden wurde bisher nur das Diphenylessigsäurechlorid untersucht; Versuche mit Methyläthyl- und Diäthylacetylchlorid sind in Aussicht genommen.

wäre.[1]) Eine solche Polymerisation könnte an sich, ähnlich wie bei dem Isobutyrylchlorid, zu einem carbocyclischen System, zum *Triphenylphloroglucin*



bzw. dessen Enolform führen; tatsächlich tritt beim Erhitzen mit Kalilauge unter Druck Spaltung in Diphenylaceton, Phenylessigsäure und Kohlensäure ein, ganz analog dem bekannten Zerfall des Phloroglucins in Aceton, Essigsäure und Kohlendioxyd. Die sonstigen Eigenschaften der Verbindung sind aber mit der Phloroglucinformel nicht in Einklang zu bringen: sie bildet weder ein Trioxim noch ein Triacetylderivat, sondern nur ein Monoxim und eine Monoacetyl- bzw. Monobenzoylverbindung. Ausschlaggebend ist besonders, daß bei der Zinkstaubdestillation auf keine Weise symm. Triphenylbenzol erhalten werden konnte. Berücksichtigt man dann ferner noch, daß das Reaktionsprodukt aus Propionylchlorid $C_9H_{12}O_3$ mit dem bekannten 1,3,5-Trimethylphloroglucin nicht identisch ist, so kann nur noch eine Pyrononformel in Betracht kommen. Die Entstehung eines Pyronderivates läßt sich besser durch eine trimolekulare Reaktion als durch Polymerisation des Phenylketens erklären; nach Abspaltung von 2 Molen Salzsäure aus 3 Molen Säurechlorid hätte man zunächst das folgende Ketonsäurechlorid:



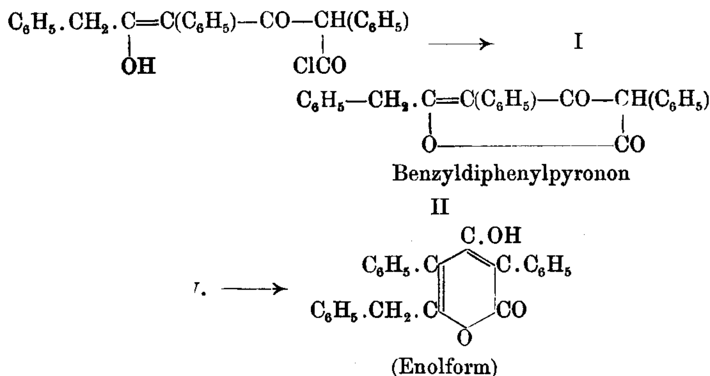
$C_6H_5.CH_2.CO.CH(C_6H_5).CO.CH(C_6H_5).CO.Cl$;

dieses würde dann in der Enolform (entweder nur am δ-Kohlenstoffatom oder am δ- *und* β-Kohlenstoffatom) nochmals Chlorwasserstoff abspalten, und zwar unter

---

[1]) Vorweggenommen sei, daß ein aus *vier* Ketenmolen durch Polymerisation hervorgegangenes Kondensationsprodukt, wie die Dehydracetsäure, nicht mehr aufgefunden wurde.

Entnahme des Wasserstoffs aus der δ-Hydroxylgruppe, und so den Pyrononring schließen:

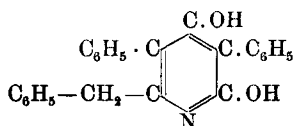


Würde man den für die Enolisierung der δ-Ketogruppe erforderlichen Wasserstoff aus der Methylengruppe des Benzylrestes entnehmen, so käme eine Doppelbindung beim Ringschluß in die Seitenkette; diese an sich schon nicht sehr wahrscheinliche Formel eines Benzylidendiphenyldihydropyronons harmoniert nicht mit dem Verhalten des Körpers gegen Brom und mit anderen weiter unten anzuführenden Beobachtungen.

Einfache Pyrononhomologe waren bisher nicht bekannt, so daß eine Beweisführung durch direkten Vergleich oder durch Abbau ausgeschlossen ist. Wir haben uns infolgedessen darauf beschränken müssen, die Einwirkung von Keton- und Hydroxylreagenzien sowie das Verhalten gegen Ammoniak zu studieren, welches ja die Pyrone und Pyronone vom Typus der Dehydracetsäure in Pyridinabkömmlinge umwandelt.[1]) Es ergab sich, daß das Kondensationsprodukt aus Phenylacetylchlorid nur *eine* acylierbare Hydroxylgruppe enthält, daß es aber andererseits auch leicht ein *Monoxim* bildet, was mit den beiden tautomeren Formeln (I und II) harmo-

[1]) Vgl. v. Pechmann, Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 2384 (1884); Hartinger, Wiener Monatshefte **6**, 105 (1885) und Feist, diese Annalen **257**, 264 (1890).

nieren würde. Die Einwirkung von Ammoniak unter Druck führt zu einer stickstoffhaltigen Verbindung von der Zusammensetzung $C_{24}H_{19}O_2N$, welche um 87° höher schmilzt als das Pyronon, sehr beständig ist, eine intensiv rotbraune Eisenchloridreaktion gibt, in fixen Alkalien löslich ist, aber kaum noch basische Eigenschaften besitzt. Diese Eigenschaften würden mit dem Vorliegen eines Oxypyridins (Pyridons) um so besser übereinstimmen, als die Acetylierung mit überschüssigem Essigsäureanhydrid ohne weiteres zu einem Diacetylderivat führt: es muß also ein *Dioxypyridin* vorliegen, welches nur ein α,γ-Derivat sein kann:



α'-Benzyl-β,β'-diphenyl-α,γ-dioxypyridin.

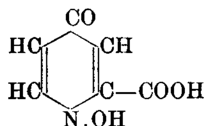
Die Muttersubstanz, das α,γ-Dioxypyridin[1]), läßt sich ebenfalls leicht an beiden Hydroxylgruppen acylieren: **Errera** beschreibt eine in glänzenden Blättchen krystallisierende Dibenzoylverbindung; das gewöhnliche α,γ-Dioxypyridin bildet zwar noch ein salzsaures Salz: es ist vorauszusehen, daß das Benzyldiphenylderivat — infolge der Anhäufung von negativen Gruppen — kaum noch basische, dagegen ausgesprochen saure Eigenschaften besitzt. Das Benzyldiphenylpyronon wird im Gegensatz zu dem Pyronon, aus dem es entsteht, von Brom nicht angegriffen. Reduktionsversuche (Zinkstaubdestillation, Erhitzen mit Jodwasserstoff usw.) fielen negativ aus, würden auch gegebenenfalls nicht viel genützt haben, da das zu erwartende Benzyldiphenylpyridin nicht bekannt ist.

Wenn somit auch keine direkte Beweisführung für die Konstitution der als Benzyldiphenyldioxypyridin bzw. Benzyldiphenylpyronon angesprochenen Verbindungen

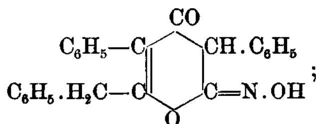
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1687 (1898); α,γ-Dioxypyridin schmilzt bei 260—265°.

ausführbar war, so stehen doch alle Eigenschaften und Reaktionen mit den angenommenen Formeln im Einklang. Nur ein Punkt bedarf noch einer Erörterung: das ist die leichte Bildung eines Oxims aus dem Benzyldiphenylpyronon. Die im Ringe befindliche Carbonylgruppe der Pyrone und Pyronone reagiert nämlich sonst nicht mit Hydroxylamin bzw. Phenylhydrazin. Die Komansäure (γ-Pyron-α-carbonsäure) setzt sich zwar nach Ost[1]) in alkalischer Lösung leicht mit Hydroxylamin um, hierbei soll aber nicht ein Oxim, sondern — nach Art der Wirkung des Ammoniaks — eine N-Oxypyridoncarbonsäure



entstehen; ähnliches gilt von dem Reaktionsprodukt von Phenylhydrazin auf Dehydracetsäure.[2]) Es wäre also an sich nicht ausgeschlossen, daß das Oximierungsprodukt des Benzyldiphenylpyronons ebenfalls eine N-Oxypyridonverbindung ist. Diese Formulierung muß aber dennoch ausscheiden, weil der fragliche Körper durch Erhitzen mit konz. Salzsäure in normaler Weise gespalten wird in Hydroxylamin und Pyronon, ganz abgesehen davon, daß eine Sprengung des Pyrononringes durch Hydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur recht unwahrscheinlich ist; auch reagiert das weiter unten zu beschreibende Kondensationsprodukt aus Hydrozimtsäurechlorid weder mit Hydroxylamin noch mit Phenylhydrazin. Eine weitere Möglichkeit wäre die Formulierung als Hydroxamsäureanhydrid:

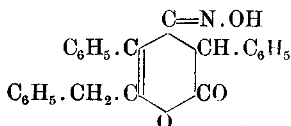


[1]) Journ. f. prakt. Chem. **29**, 378 (1884).

[2]) Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 1522 (1884), **18**, 219 (1885); sowie diese Annalen **257**, 272 (1890).

hiergegen wären folgende Überlegungen anzuführen: das Benzyldiphenylpyronon stellt ein ungesättigtes substituiertes β-Oxo-δ-lacton vor, das man mit den α-Oxo-γ-lactonen [1]) bzw. mit den β-Oxo-γ-lactonen [2]) vergleichen [3]) könnte, zumal viele ihrer Eigenschaften — Beständigkeit gegen Reduktionsmittel, Säurecharakter usw. — mit denjenigen des Pyronons übereinstimmen. In diesen Oxo-γ-lactonen (Tetronsäure, Tetrinsäure) reagiert nun die neben dem Brückensauerstoffatom befindliche CO-Gruppe in der Regel weder mit Hydroxylamin noch mit Phenylhydrazin. [4])

Somit wird das Reaktionsprodukt aus Benzyldiphenylpyronon und Hydroxylamin als normales Oxim



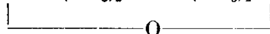
aufzufassen sein; eine Erklärung für die Reaktionsfähig-

---

[1]) Vgl. u. a. E. Erlenmeyer jun., diese Annalen **333**, 161ff. (1904).

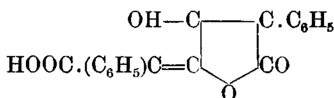
[2]) Vgl. L. Wolff, diese Annalen **288**, 1 (1895) und **291**, 226 (1891).

[3]) Nah verwandt sind auch die von J. Zeltner dargestellten Ketolactone; das Lacton der α-Dimethyl-γ-dimethyl-δ-phenyl-δ-oxypropionylessigsäure $C_6H_5.CH.C(CH_3)_2\cdot CO.C(CH_3)_2.CO$, das durch



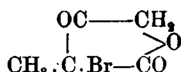
Kalilauge in Benzaldehyd, Diisopropylketon und Kohlendioxyd zerlegt wird, erscheint indessen als Abkömmling des Dihydropyronons; vergl. Journ. f. prakt. Chemie **78**, 109 (1908).

[4]) Auch mit der Pulvinsäure



könnte unser Pyronon in Parallele gebracht werden; ob dieselbe mit Hydroxylamin bzw. Phenylhydrazin reagiert, ist aus der Literatur nicht zu entnehmen; das Dilacton derselben (Pulvinsäureanhydrid) liefert eine Hydroxamsäure $C_{18}H_{13}O_5N$; vgl. diese Annalen **282**, 34 (1894).

keit der ringständigen Carbonylgruppe wird in der Wirkung der unmittelbaren Nachbarschaft der beiden reaktiven Phenylgruppen zu suchen sein. Ein gewisses Analogon hierzu wäre die Beobachtung von L. Wolff[1]), daß die Brommethyltetronsäure

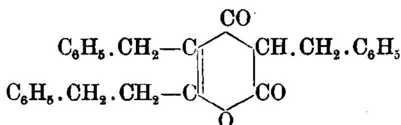


sich von der Tetronsäure und der Methyltetronsäure durch die Fähigkeit zur Bildung eines Oxims (β-Oximido-α-brommethylbutyrolacton) unterscheidet.

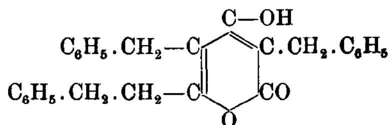
Das *Kondensationsprodukt aus Hydrozimtsäurechlorid* entspricht der empirischen Formel $C_{27}H_{24}O_3$, ist also ebenfalls aus *drei* Molekülen Säurechlorid durch dreimalige Chlorwasserstoffabspaltung hervorgegangen.

Die Analogie mit dem Benzyldiphenylpyronon (aus Phenylacetylchlorid) führt zu den folgenden beiden tautomeren Formeln:

I



II



β,β'-Dibenzyl-α'-phenyläthylpyronon.

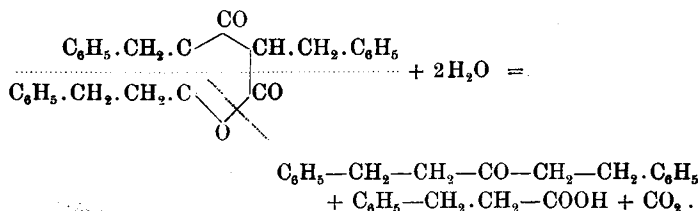
Dieses Pyronon ist dem Benzyldiphenylpyronon sehr ähnlich und unterscheidet sich von demselben nur durch schwächere Acidität (Schwerlöslichkeit in kohlensauren Alkalien) und durch die Unfähigkeit, ein Oxim zu liefern; beides wird auf dieselbe Ursache zurückzuführen sein, nämlich auf das Vorhandensein von zwei Benzylresten[2]) (an Stelle von zwei Phenylgruppen im Benzyldiphenylpyronon) in unmittelbarer Nähe des Carbonyls, wenn man die Ketoform (Formel I) annimmt. Das Ausbleiben eines Oxims könnte natürlich auch dadurch erklärt werden, daß dieses Pyronon nur in der Enolform

---

[1]) Diese Annalen **291**, 226ff. (1896).

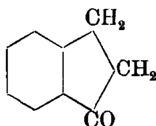
[2]) Der Benzylrest ist weniger reaktiv als die Phenylgruppe und nähert sich in seiner Wirkung den Alkylen.

(Formel II) reagiert. Das Dibenzylphenyläthylpyronon ist gegen Alkalien viel unbeständiger als das Benzyldiphenylpyronon; es zerfällt dabei leicht in Dibenzylaceton, Hydrozimtsäure und Kohlendioxyd, wie aus folgendem Schema[1]) zu ersehen ist:



$C_6H_5—CH_2—CH_2—CO—CH_2—CH_2.C_6H_5$
$+ C_6H_5—CH_2.CH_2—COOH + CO_2$.

Bei der Einwirkung von tertiären Basen auf Hydrozimtsäurechlorid tritt niemals Hydrindon



auf, welches Kipping[2]) und Wedekind[3]) als Produkt der Chlorwasserstoffabspaltung mit Hilfe von *Aluminiumchlorid* bzw. *Eisenchlorid* gewannen; der Unterschied in der Wirkungsweise von wasserfreien Metallchloriden einerseits und von starken Tertiärbasen andererseits tritt in dem Falle des Hydrozimtsäurechlorides besonders deutlich hervor.

Wir haben dann versucht, die Tertiärbasenreaktion auf die homologen Fettsäurechloride auszudehnen. Das Chlorid der *normalen Buttersäure* setzt sich noch ziemlich lebhaft mit Triäthylamin um: man erhält annähernd die berechnete Menge des salzsauren Salzes; indessen gelang es nicht, das Kondensationsprodukt in reinem Zustande zu fassen. Daß dasselbe pyrononartiger Natur war

---

[1]) Dieses Schema ist sinngemäß anzuwenden auf die Spaltung des Benzyldiphenylpyronons in Diphenylaceton, Phenylessigsäure und Kohlendioxyd (s. o.).

[2]) Journ. chem. Soc. **65**, 480ff. (1894).

[3]) Diese Annalen **323**, 255 (1902).

(und nicht ein Cyclobutanabkömmling, wie das Produkt aus Isobutyrylchlorid) konnte aus seinem Verhalten mit einiger Sicherheit gefolgert werden: der Körper ist löslich in Alkalien und mit Säuren wieder fällbar; er wird äußerst leicht hydrolytisch gespalten — schon durch strömenden Wasserdampf. Das charakteristische Spaltungsprodukt, das Di-n-propylketon (Butyron[1])) $CO(CH_2.CH_2.CH_3)_2$ wurde dabei in größerer Menge gewonnen. Dieses Butyron entsteht — als Nebenprodukt — auch direkt bei der Einwirkung von Triäthylamin auf n-Buttersäurechlorid: hierfür werden wohl die letzten Reste von Luftfeuchtigkeit verantwortlich zu machen sein, entweder durch Zerlegung geringer Mengen schon gebildeten Pyronons oder durch Bildung von etwas Buttersäure, welche mit dem Säurechlorid unter dem Einfluß der Tertiärbase Salzsäure und Kohlensäure unter Erzeugung von Butyron abspaltet:



$$2C_3H_7.COCl + H_2O = CO.(C_3H_7)_2 + 2HCl + CO_2.$$

Buttersäureanhydrid fand sich nicht unter den Reaktionsprodukten.

Isovalerylchlorid reagiert mit Tripropylamin in ätherischer Lösung bereits ziemlich träge, womit nach den früheren Erfahrungen[2]) die Bedingungen zur Bildung von Säureanhydriden gegeben sind: tatsächlich waren Isovaleriansäureanhydrid und Isovaleriansäureäthylester die einzigen isolierbaren Reaktionsprodukte. Der Ester hat seine Entstehung der Mitwirkung des Lösungsmittels (Äther) zu verdanken; ähnliche Beobachtungen wurden schon vor längerer Zeit mitgeteilt.[3])

Chloride *ungesättigter* Säuren (Crotonsäure, Zimtsäure usw.) haben bei der Umsetzung mit Tertiärbasen

---

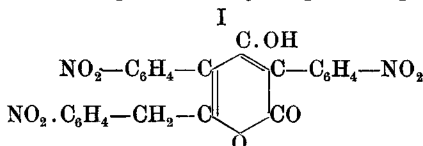
[1]) Hamonet hat das Butyron aus Butyrylchlorid und wasserfreiem Eisenchlorid dargestellt; vgl. Bull. soc. chim. [3], **2**, 338 (1889), ferner J. Zeltner, Journ. f. prakt. Chem. **78**, 117 (1908).

[2]) E. Wedekind, diese Annalen **323**, 256 (1902); vgl. auch Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2070 ff. (1901).

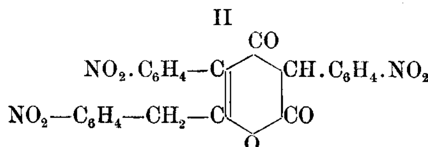
[3]) Wedekind und Häussermann, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2081 (1901).

— abgesehen von der Säureanhydridbildung[1]) — bisher keine faßbaren Kondensationsprodukte geliefert, obwohl die Reaktion zum Teil ziemlich heftig verläuft. *Chlorierte* Säurechloride scheinen bei der Tertiärbasenreaktion mit Vorliebe Keteniumverbindungen zu liefern.[2])

Schließlich haben wir die Reaktion auch auf das Chlorid einer *Nitrosäure* übertragen; als geeignetes Untersuchungsobjekt erwies sich das bisher noch nicht beschriebene *p-Nitrophenylessigsäurechlorid*, welches mit Triäthylamin sehr heftig reagiert: das Hydrochlorid bildet sich fast quantitativ und außerdem bildet sich ein schwerlöslicher dunkelgelber Körper, welcher die Zusammensetzung eines *p-Nitrobenzyl-di-p-nitrodiphenylpyronons*



bzw.



hat.

Dieses Trinitropyronon hat ausgesprochen saure Eigenschaften; es wird daher wohl hauptsächlich in der Enolform (I) reagieren; bei der Einwirkung von 20 prozentiger Kalilauge unter Druck verhält es sich wie die anderen Pyronone: es entsteht ein Acetonderivat, und zwar das bisher unbekannte *Di-p-nitrodiphenylaceton*



$$NO_2.C_6H_4.CH_2.CO.CH_2.C_6H_4.NO_2,$$

welches ein charakteristisches rotgefärbtes *Phenylhydrazon*

---

[1]) Crotonsäureanhydrid ist bisher nur durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Crotonsäure dargestellt worden [vgl. Amer. chem. Journ. **29**, 179 (1903)]; der gleichzeitig entstehende feste Körper ist amorph.

[2]) Vgl. Wedekind und Miller, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1273 (1909).

liefert. Als zweites Spaltungsprodukt ergab sich — wie zu erwarten war — *p-Nitrophenylessigsäure.*

Das Trinitropyronon reagiert auch mit Ammoniak beim Erhitzen in geschlossenen Gefäßen, der erwartete Pyridonabkömmling konnte indessen nicht in reinem Zustande isoliert werden.

Experimenteller Teil.[1])

Versuchsanordnung für die Isolierung der Kondensationsprodukte aus Säurechloriden unter dem Einfluß tertiärer Basen.

Um die Kondensationsprodukte, welche sich aus Säurechloriden unter dem Einfluß starker tertiärer Basen bilden, zu fassen, haben wir im allgemeinen das folgende Verfahren eingeschlagen:

Die tertiäre Base wurde mit einem hydroxylfreien Lösungsmittel verdünnt. Als Verdünnungsmittel nimmt man am zweckmäßigsten Schwefelkohlenstoff oder Ligroin. In diesen Lösungsmitteln sind die Produkte der Chlorwasserstoffentziehung aus den Säurechloriden vielfach löslich, während das sich bildende salzsaure Salz der betreffenden tertiären Base darin unlöslich ist. Lösungsmittel wie auch Base werden vorher sorgfältigst auf Trockenheit geprüft, und zwar mittelst wasserfreien Kupfersulfates. Bei Anwendung von Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel darf man hierbei aber nicht das wasserfreie schwefelsaure Kupfer zu dem Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Base hinzugeben; vielmehr ist es notwendig, Lösungsmittel und Base für sich allein mit wasserfreiem Kupfersulfat zu versetzen und zu prüfen, ob es farblos bleibt. Fügt man wasserfreies Kupfersulfat zu dem Gemisch von Base und Schwefelkohlenstoff hinzu, so tritt Reaktion ein unter Schwärzung.

Das vollständig trockne Gemisch von tertiärer Base und Verdünnungsmittel wird nun in einen Kolben ge-

---

[1]) Der Anteil meiner Mitarbeiter ist bei jedem Abschnitt durch Hinzufügung des Namens kenntlich gemacht.

geben, und dann läßt man etwas weniger als die für 1 Mol. Base berechnete Menge Säurechlorid langsam zutropfen. Um auch die Feuchtigkeit der Luft abzuhalten, wird durch den Apparat ein langsamer Strom gut getrockneten Wasserstoffs geschickt. Alle Öffnungen des Apparates, auch der Tropftrichter, sind sorgfältig mit Chlorcalciumröhren zu verschließen. Eine besondere Kühlung des Apparats ist meist nicht notwendig, zweckmäßig ist es jedoch, die Reaktionsmasse ab und zu gut durchzuschütteln. Wird die Reaktion zu heftig, so läßt man das Säurechlorid eine Zeitlang nicht hinzutreten.

Der erste Tropfen des Säurechlorids reagiert meist schon mit der tertiären Base unter Abscheidung ihres salzsauren Salzes. Ist alles Säurechlorid zu der Base hinzugetropft, so bildet die Reaktionsmasse meist eine mehr oder weniger gefärbte halbfeste Krystallmasse. Diese wird nach Zugabe eines weiteren Überschusses an Verdünnungsmittel eine Zeitlang auf dem Wasserbade erwärmt und über Nacht stehen gelassen.

Um das gebildete salzsaure Salz der tertiären Base von dem Kondensationsprodukt aus dem Säurechlorid zu trennen, wird die ganze Masse in einem großen Soxhletapparat 2—3 Tage mit dem Verdünnungsmittel (Schwefelkohlenstoff) extrahiert, bis die abtropfende Flüssigkeit nicht mehr gefärbt ist. Das im Soxhletapparat zurückgebliebene salzsaure Salz der tertiären Base wird dann in Wasser gelöst. Spuren anderer Substanzen werden durch Schütteln der wäßrigen Lösung mit Äther entfernt. Die wäßrige Lösung des Salzes der tertiären Base wird dann im Wasserbade zur Trockne eingedampft und das auskrystallisierte Salz im Trockenschrank bei 110° getrocknet bis zur Gewichtskonstanz. Man erhält auf diese Weise das salzsaure Salz der betreffenden tertiären Base in rein weißem Zustande und meistens auch in fast quantitativer Ausbeute.

Das Kondensationsprodukt aus dem Säurechlorid

befindet sich in der Regel in dem Lösungsmittel[1]) und wird verschieden weiter verarbeitet.

So gut die Ausbeute an dem Salz der tertiären Base ist, so schlecht ist durchweg die Ausbeute an dem Kondensationsprodukt aus dem betreffenden Säurechlorid. Dieses stellt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels meist ein braun- bis orangerotes Öl vor, das manchmal auf Zusatz von Ligroin das betreffende feste Kondensationsprodukt ausfallen läßt. Stets ist es verunreinigt mit der dem Säurechlorid zugrunde liegenden freien Säure bzw. Anhydrid. Auch reagiert manchmal noch unverändertes Säurechlorid in der Lösung des Kondensationsproduktes mit unveränderter Base und es fällt nach dem Filtrieren noch ein weiterer geringer Niederschlag von salzsaurem Salz der tertiären Base aus, so daß in manchen Fällen fünf- bis sechsmaliges Filtrieren nötig ist, ehe man die Lösung des Kondensationsproduktes aus dem betreffenden Säurechlorid klar erhält.

Von dem Augenblicke an, wo man die Reaktionsmasse in den Soxhletapparat bringt, kann die Luft und deren Feuchtigkeit nicht mehr ferngehalten werden, und daher kommt es auch, daß sich aus dem etwaigen nicht veränderten Säurechlorid die freie Säure bzw. deren Anhydrid in mehr oder weniger großer Menge bilden kann. Erst wenn ein Tropfen der freien tertiären Base in dem klaren Filtrat des Kondensationproduktes keine Trübung mehr hervorbringt, ist alles Säurechlorid verbraucht, und dann erst kann man an die Reindarstellung des betreffenden Kondensationsproduktes gehen.

Die tertiären Basen spalten aus dem Molekül des Säurechlorids je nach ihrer Stärke mehr oder weniger leicht und vollständig Chlorwasserstoff ab. Als am meisten geeignete Base hat sich das Triäthylamin erwiesen. .Einerseits ist es eine ziemlich starke Base, reagiert also relativ schnell und vollständig mit dem

[1]) Eine Ausnahme bildet das w. u. zu beschreibende Nitropyronon.

Säurechlorid, andererseits hat es den großen Vorteil, daß sein salzsaures Salz — das sich bei der Reaktion bildet — nicht hygroskopisch ist im Gegensatz zu den salzsauren Salzen der meisten anderen in Betracht kommenden tertiären Basen. Da es sich bei der Reaktion darum handelt, Feuchtigkeit auf jede mögliche Art fernzuhalten, weil diese der Reaktion einen anderen Verlauf — Vermehrung der Anhydridbildung usw. — gibt, so ist gerade der Umstand nicht zu unterschätzen, daß das Triäthylamin ein salzsaures Salz bildet, das nicht hygroskopisch und sehr luftbeständig ist, sich erst bei 252—253° zersetzt und infolgedessen bei ziemlich hoher Temperatur getrocknet werden kann. Von anderen tertiären Basen haben wir noch Pyridin, Tripropylamin und n-Methylpiperidin angewendet. Dieselben eignen sich für den vorliegenden Zweck nur dann, wenn man unmittelbar nach Beendigung der Reaktion das Kondensationsprodukt aus dem Säurechlorid mit Wasserdampf übertreiben will, da ihre salzsauren Salze äußerst hygroskopisch sind.

Zu quantitativen Versuchen eignet sich dagegen nur das Triäthylamin, d. h. in allen Fällen, wo es sich darum handelt, nach Beendigung der Reaktion die Menge des gebildeten salzsauren Salzes zu bestimmen.

α'-Benzyl-β,β'-diphenylpyronon.
(J. Häussermann.)

Phenylacetylchlorid (1 Mol.) — in der dreifachen Menge Schwefelkohlenstoff gelöst — wird mit etwas mehr als 1 Mol. Tertiärbase[1]) (Tripropylamin oder Triäthylamin),

[1]) Nach Versuchen von W. Weisswange kann die Kondensation auch mit *Pyridin* in benzolischer Lösung ausgeführt werden; die Aufarbeitung geschieht dann durch Einleiten von Wasserdampf, wodurch Benzol und überschüssiges Pyridin entfernt werden; gleichzeitig gehen geringe Mengen eines schwach rosenartig riechenden Öles über. Der Kolbeninhalt wird dann alkalisch gemacht und die Wasserdampfdestillation fortgesetzt bis zum abermaligen Verschwinden des Pyridins. Dem Destillationsrückstand wird zunächst mit

welche mit der vier- bis fünffachen Menge Schwefelkohlenstoff verdünnt war, langsam unter Beobachtung der oben beschriebenen Vorsichtsmaßregeln versetzt. Da die Reaktion trotz der Verdünnung sehr heftig ist, so muß zur Vermeidung von Braunfärbung bzw. lokaler Verkohlung mit Eiswasser gekühlt und stark umgeschüttelt werden. Das Ganze ist bald in eine kompakte Masse umgewandelt, welche nach einigem Stehen bei Zimmertemperatur zur Beendigung der Reaktion noch etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt wird. Der Kolbeninhalt wird dann zerkleinert und mit siedendem Schwefelkohlenstoff extrahiert; die vereinigten Extrakte hinterlassen nach dem Verdampfen des Extraktionsmittels eine gelbliche Masse von honigähnlicher Konsistenz, welche als solche nicht zum Krystallisieren zu bringen ist, dagegen durch Lösen in verdünnter Soda und Ausfällen mit verdünnten Säuren als fast farblose feste Substanz gewonnen werden kann. Dieselbe wird zur Reinigung nochmals in Soda gelöst und durch Ansäuern gefällt; der gut ausgewaschene und getrocknete Körper wird wiederholt aus siedendem Benzol umkrystallisiert: man erhält farblose samtartige Krystallnädelchen vom Schmelzp. 173—174°. Ausbeute etwa 50 Proz. der Theorie. Zur Analyse gelangte die exsiccatortrockne Substanz.

I.	0,1290 g	gaben	0,3840 CO_2	und	0,0610 H_2O.	
II.	0,1545 g	„	0,4600 CO_2	„	0,0710 H_2O.	
III.	0,1800 g	„	in 14,8 Benzol		0,083°	Siedepunktserhöhung.
IV.	0,2770 g	„	„ 14,8	„	0,158°	„
V.	0,3710 g	„	„ 14,8	„	0,200°	„
VI.	0,6580 g	„	„ 14,8	„	0,320°	„

Äther ein schwer flüchtiges, gegen 320° siedendes Öl entzogen, worauf unter guter Kühlung durch Ansäuern das Pyronon in hellgelben amorphen Flocken niedergeschlagen wird. Die Ausbeute nach diesem Verfahren ist indessen wenig befriedigend. Das als Nebenprodukt gewonnene Öl hat einen eigentümlichen rosenartigen Geruch und liefert ein gut krystallisierendes Semicarbazon, das durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure leicht wieder rückwärts gespalten wird.

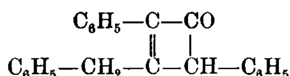
	Ber. für	Gef.					
	$C_{24}H_{18}O_6$	I	II	III	IV	V	VI
C	81,35	81,13	81,18	—	—	—	—
H	5,08	5,60	5,25	—	—	—	—
Molgew.	354	—	—	389	316	334	366

Kryoskopisch wurde in Phenol als Lösungsmittel 340 gefunden, als Mittel von drei Bestimmungen.

Das Benzyldiphenylpyronon ist löslich in Chloroform, Eisessig und Alkohol, besonders in der Wärme, ebenso in siedendem Benzol; auch Phenol und Naphthalin, sowie Pyridin und andere Tertiärbasen sind Lösungsmittel. In Äther ist der Körper an sich ziemlich schwer löslich, wird aber davon in frisch gefälltem Zustande relativ leicht aufgenommen; in Wasser ist er dagegen nahezu unlöslich, ebenso in konz. Salzsäure, während konz. Schwefelsäure leicht löst: aus dieser Lösung fällt das Pyronon auf Wasserzusatz unverändert heraus, falls Erwärmen vermieden wurde. Hervorzuheben ist die Beständigkeit gegen Reduktionsmittel, wie Zink und Eisessig, Zinn und Salzsäure u. a. Bei der Zinkstaubdestillation tritt völliger Zerfall ein: es destillierte eine Flüssigkeit, die nach Toluol bzw. Xylol roch.

Im Vakuum der Quecksilberpumpe kann das Pyronon fast unzersetzt destilliert werden; etwas oberhalb des Schmelzpunktes (gegen 200°) macht sich allerdings eine Gasabspaltung bemerkbar (der Druck steigt bis auf 10—12 mm). Von 265° ab geht das Pyronon bei 1—2 mm Druck als gelbliches Öl über, das nach einiger Zeit zu einer zähen firnisartigen Masse erstarrt, aus der durch Behandlung mit Äther das unveränderte Pyronon vom Schmelzp. 173—174° gewonnen werden kann; der ätherlösliche Anteil, welcher schwach honigartig riecht, liefert nach dem Lösen in Soda und Fällen mit Säure ebenfalls das Pyronon zurück. Die beobachtete Gasentwickelung oberhalb des Schmelzpunktes gab Veranlassung, das Verhalten der Substanz beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck zu verfolgen: es zeigte sich, daß das abgespaltene

Gas im wesentlichen aus Kohlendioxyd bestand. Aus einem quantitativen Versuch (Erhitzen im Wasserstoffstrom mit vorgelegtem Kaliapparat) ergab sich indessen, daß die entwickelte Kohlensäuremenge nur $^1/_6$ der für die Abspaltung eines Mols berechneten Quantität beträgt. Die Aussicht, auf diesem Wege zu einem ungesättigten Keton der Cyclobutanreihe



zu gelangen, ist also nur gering. Beim Erhitzen an der Luft bzw. im Vakuum der Wasserstrahlluftpumpe erhält man — neben einer ätherunlöslichen Substanz vom Schmelzp. 263—264° — ein gelbes dickes Öl, das unter 19 mm Druck zwischen 260 und 280° übergeht und einen honigartigen Geruch besitzt.

Das Benzyldiphenylpyronon hat den Charakter einer *einbasischen Säure* und läßt sich mit Lackmus oder Phenolphthalein als Indicator scharf titrieren; folgende Zahlen wurden gefunden:

0,2960 g	verbrauchten	8,70 ccm $^n/_{10}$-KOH,	ber.	8,30 ccm.
0,3865 g	„	10,80 ccm $^n/_{10}$-KOH,	„	10,87 ccm.
0,2670 g	„	7,50 ccm $^n/_{10}$-KOH,	„	7,51 ccm.

Beim Ansäuern der alkalischen Lösungen fällt das Pyronon unverändert heraus.

Das *Natriumsalz* des Benzyldiphenylpyronons wurde gewonnen durch Auflösen in warmer konz. Natriumcarbonatlösung, Filtrieren und Kühlen mit Eis: nach etwa 12 Stunden war das Ganze zu einer Masse von butterähnlicher Konsistenz erstarrt; dieselbe wurde durch vorsichtiges Waschen mit Wasser von der überschüssigen Soda befreit. Das wasserhaltige Natriumsalz bildet lange seidenglänzende Fäden von asbestähnlichem Aussehen; nach scharfem Trocknen bei 110° wurde es in Alkohol gelöst und mit Äther in farblosen Krystallbüschelchen gefällt, die beim Trocknen (110°) nahezu ein Drittel ihres Gewichtes verloren. Das lufttrockne Salz enthält

Krystallalkohol (Identifikation durch die Jodoformreaktion) und zwar *drei* Moleküle.

0,8565 g verloren in $2^1/_2$ Stunden bei 110° 0,2330 g, entsprechend 27,19 Proz. Krystallalkohol (berechnet 26,84 Proz. für 3 Mol. Alkohol).

Das getrocknete Salz gab bei der Natriumbestimmung folgende Zahlen:

0,3500 g gaben 0,0630 Na_2SO_4.
0,6235 g „ 0,1145 Na_2SO_4.

	Ber. für $C_{24}H_{17}O_3Na$	Gef.	
Na	6,11	5,84	5,95

Das lufttrockne Natriumsalz, welches erst über 300° unter Zersetzung schmilzt, wird durch Umlösen aus Alkohol-Äther wieder in den charakteristischen krystallalkoholhaltigen Büscheln erhalten. Auch ein Silber- und Kupfersalz wurde dargestellt; dieselben krystallisieren aber nicht. Das Benzyldiphenylpyronon hat nicht den Charakter einer Oxoniumbase; wenigstens verbindet es sich weder mit Zinntetrachlorid, noch mit anderen Reagenzien zum Nachweis basischer Eigenschaften sauerstoffhaltiger Verbindungen.

Die alkalischen Lösungen des Pyronons zeigen auch bei mehrstündigem Kochen keine Veränderung, ebensowenig beim Einleiten von überhitzten Wasserdämpfen in die Lösung. Spaltung tritt erst ein beim Erhitzen mit 20 prozentiger Kalilauge unter *Druck*: die Temperatur der Bombenröhren wurde langsam auf 150° gesteigert; nach vierstündigem Erhitzen auf 150—160° hatte sich eine ölige Schicht auf der Kalilauge abgeschieden. Das Öl wurde mit Wasserdämpfen übergetrieben und dem Destillat mit Äther entzogen: es erwies sich als *Diphenylaceton* (Siedep. 331°), welches durch das Semicarbazon[1]) (lange farblose Krystalle vom Schmelzp. 145 bis 146°) identifiziert wurde:

---

[1]) E. Wedekind, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2076 (1901).

0,1660 g gaben 24,2 ccm Stickgas bei 25° und 735 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{17}ON_3$	Gef.
N	15,72	15,72

Die im Destillationskolben verbliebene alkalische Flüssigkeit ließ beim Ansäuern *Phenylessigsäure* (Schmelzpunkt 76°) fallen; auch das dritte Spaltungsstück — Kohlendioxyd — ließ sich bei dieser Gelegenheit nachweisen.

Benzyldiphenylpyronon-monoxim.

7 g Pyronon wurden in 100 ccm 10prozentiger Pottaschelösung durch gelindes Erwärmen gelöst und mit einer konz. Lösung von 5 g Hydroxylaminchlorhydrat versetzt: es fiel sofort ein farbloser Niederschlag heraus, der nach dem Waschen und Trocknen wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Das Oxim schmilzt scharf unter Zersetzung bei 157°. Ein Teil des Präparates wurde nochmals in der angegebenen Weise mit salzsaurem Hydroxylamin behandelt: das Produkt blieb unverändert.

0,1281 g gaben 0,3654 CO_2 (H_2O ging verloren).
0,0900 g „ 0,2570 CO_2 und 0,0448 H_2O.
0,1885 g „ 5,8 ccm Stickgas bei 16° und 725 mm Druck.
0,5999 g „ 21,4 ccm „ „ 18° „ 737 mm „

	Ber. für $C_{16}H_{17}ON_3$	Gef.	
C	78,05	77,90	77,85
H	5,15	5,50	—
N	3,79	3,37	3,97

Mit Phenylhydrazin reagiert das Pyronon nicht.

Acetylbenzyldiphenylpyronon.

5 g Pyronon wurden in 50 g Essigsäureanhydrid gelöst und mit 10 g wasserfreiem Natriumacetat versetzt; nach dreistündigem Kochen wurde in Wasser gegossen und der entstandene Niederschlag dreimal aus Alkohol umkrystallisiert; farblose Kryställchen vom Schmelzp. 124 bis 125°. Die Acetylierung gelingt auch mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure unter Erwärmen auf 80°.

0,1217 g gaben 0,3500 CO_2 und 0,0530 H_2O.
0,1392 g „ 0,4000 CO_2 „ 0,0650 H_2O.

	Ber. für $C_{26}H_{20}O_4$	Gef.	
C	78,78	78,47	78,43
H	5,05	4,89	5,25

Das Acetylderivat läßt sich nicht mehr oximieren; bei allen Versuchen wurde unter Abspaltung des Acetylrestes das Benzyldiphenylpyronon zurückgewonnen.

Benzoylbenzyldiphenylpyronon.

3 g Pyronon wurden in verdünnter Kalilauge gelöst und mit überschüssigem Benzoylchlorid (3 Mol.) kräftig durchgeschüttelt und schließlich gelinde erwärmt: es fiel ein gelber zäher Niederschlag aus, der gründlich gewaschen und dann in möglichst wenig heißem Alkohol gelöst wurde. Beim Abkühlen fielen kleine Mengen harziger Verunreinigungen aus: durch wiederholtes Abgießen und vorsichtige Verdunstung des Alkohols erhält man schließlich derbe Krystalle des Benzoylderivates, welche zur Analyse noch zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden und dann den konstanten Schmelzpunkt 126° zeigen.

I. 0,1725 g gaben 0,5130 CO_2 und 0,0690 H_2O.
0,1963 g „ in 10,41 Äther 0,109° Siedepunktserhöhung.
II. 0,4835 g „ „ 10,41 „ 0,22° „
III. 0,7820 g „ „ 10,41 „ 0,31° „

	Ber. für $C_{31}H_{22}O_4$	Gef. I	II	III
C	81,22	81,10	—	—
H	4,77	4,47	—	—
Molgew.	457,5	365	447	510
		im Mittel 441		

Das Benzyldiphenylpyronon reagiert lebhaft mit Phosphorpentachlorid; es gelang aber nicht, ein reines Reaktionsprodukt zu isolieren. Brom liefert in eisessigsaurer Lösung ein gelbes amorphes Produkt.

α'-Benzyl-β,β'-diphenyl-α,γ-dioxypyridin (W. Weisswange).

2 g Benzyldiphenylpyronon wurden mit 8 g konz. Ammoniakflüssigkeit im Einschlußrohr 11 Stunden lang

auf 80—100° erhitzt, worauf die Temperatur im Verlauf von 8 Stunden allmählich auf 130—140° gesteigert wurde. Der Rohrinhalt war schön krystallisiert; Druck war nicht vorhanden. Das mit Wasser bis zum Verschwinden der ammoniakalischen Reaktion gewaschene Produkt wurde zweimal aus siedendem Eisessig unter Zugabe von etwas Tierkohle umkrystallisiert: feine silberglänzende Krystalle vom Schmelzp. 260°. Aus den Mutterlaugen konnte ein etwas unreiner Anteil durch Ausfällen mit Wasser gewonnen werden. Die Ausbeute betrug 1,6 g, entsprechend 80 Proz. der Theorie.

0,1495 g gaben 0,4463 CO_2 und 0,0721 H_2O.
0,1593 g „ 5,6 ccm Stickgas bei 15° und 736 mm Druck.

	Ber. für $C_{24}H_{19}O_2N$	Gef.
C	81,60	81,42
H	5,39	5,36
N	3,99	3,99

Die ammoniakalische Mutterlauge vom Rohprodukt (siehe oben) ließ beim Ansäuern mit Schwefelsäure einen gelbbraunen Körper fallen, der einen intensiv honigartigen Geruch hatte, sich aber nicht umkrystallisieren ließ.

Das *Benzyldiphenyldioxypyridin* löst sich nur leicht in Eisessig, schwerer in Alkohol, gar nicht in Wasser, Äther, Ligroin, Aceton und Chloroform; es besitzt saure Eigenschaften (Löslichkeit in fixen und kohlensauren Alkalien). Konz. Salzsäure löst nur schwierig, Wasser fällt den Körper aber nicht aus, wohl aber Alkalilauge, die — im Überschuß zugesetzt — wieder lösend wirkt; Ammoniak löst hingegen auch die frisch gefällte Substanz nicht wieder auf. Die eisessigsaure Lösung des Benzyldiphenyldioxypyridins entfärbt Brom in Eisessig nicht. Eisenchlorid erzeugt in alkoholischer Lösung eine intensiv rotbraune Färbung. (Unterschiede vom Benzyldiphenylpyronon.) Die Liebermannsche Reaktion gibt der Körper mit rosenroter Farbe; er reagiert mit Hydroxylamin *nicht.* Hervorzuheben ist noch die große Widerstandsfähigkeit gegen Reduktionsmittel: nach dem Er-

hitzen mit 80 prozentiger Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 140° während 7 Stunden konnten wir fast das gesamte unveränderte Material wiedergewinnen; selbst beim Erhitzen mit Zinkstaub im Vakuum bleibt der größte Teil des Dioxypyridinderivates unverändert. Kaliumpermanganat wird in alkalischer Lösung reduziert, hierbei entsteht — wie aus dem Pyrononderivat — *Benzoesäure*.

Diacetylbenzyldiphenyldioxypyridin.

Die Acetylierung wurde, wie bei dem Pyrononderivat, mit Essigsäureanhydrid und frischgeschmolzenem Natriumacetat ausgeführt: das zunächst ölige Reaktionsprodukt erstarrte bald krystallinisch und wurde dann zweimal aus 96 prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute beinahe quantitativ; farblose Nädelchen vom Schmelzpunkt 165°.

0,1152 g gaben 0,3258 CO_2 und 0,0585 H_2O.
0,1493 g „ 0,4216 CO_2 „ 0,0720 H_2O.

Ber. für	$C_{26}H_{21}O_3N$ Monoacetylderivat	$C_{28}H_{23}O_4N$ Diacetylderivat	Gef.	
C	78,99	76,89	77,13	77,01
H	5,32	5,26	5,60	5,40

Endlich ist zu erwähnen, daß das Benzyldiphenylpyronon nicht nur mit Ammoniak, sondern auch mit Hydrazinhydrat reagiert, und zwar bei sechsstündigem Erhitzen im Bombenrohr auf 120°; das Reaktionsprodukt ist indessen so schwer zu reinigen, daß von einer weiteren Untersuchung Abstand genommen werden mußte.

α'-Phenyläthyl-β,β'-dibenzylpyronon (J. Häussermann).

80 g Hydrozimtsäurechlorid wurden unter den oben angegebenen Vorsichtsmaßregeln mit derselben Menge Tripropylamin (entsprechend 10 Proz. Überschuß über die molekulare Menge) umgesetzt: der erhaltene gelbliche Salzklumpen wurde möglichst schnell zerkleinert und mit Äther erschöpfend extrahiert.

Der Rückstand der verdampften Ätherextrakte wird durch Wasserdampfdestillation vom überschüssigen Tripropylamin befreit; behufs Entfernung noch anhaftender Mengen des salzsauren Salzes wird die Flüssigkeit *schwach*[1]) alkalisch gemacht und nochmals — aber nur ganz kurze Zeit — mit Wasserdampf behandelt. Die alkalische Flüssigkeit wird heiß filtriert und nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei eine milchige Trübung auftrat; es wird dann wiederholt ausgeäthert und der Extrakt stark eingeengt: es schieden sich schließlich mit Öl durchtränkte Krystalle ab, die vorsichtig gewaschen, im Exsiccator getrocknet und aus wenig siedendem Äther umkrystallisiert werden. Die Ausbeute an fester Substanz beträgt nur 5—6 g; Schmelzpunkt 167—168°.

I. 0,1020 g gaben 0,3040 CO_3 und 0,0510 H_2O.
0,1700 g „ in 22,1 g Phenol 0,145° Gefrierpunktserniedrigung.

II. 0,0990 g gaben 0,2962 CO_2 und 0,0554 H_2O.
0,3100 g „ in 22,1 g Phenol 0,280° Gefrierpunktserniedrigung.

III. 0,4430 g „ in 22,1 g Phenol 0,395° Gefrierpunktserniedrigung.

	Ber. für $C_{27}C_{24}O_3$	Gef. I	II	III
C	81,83	81,60	81,43	—
H	6,00	6,20	5,80	—
Molgew.	396	398	376	380
			im Mittel 384	

Das *Phenyläthyldibenzylpyronon* ist unlöslich in Wasser und Ligroin, löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Eisessig, relativ schwer löslich dagegen in kaltem Äther; es hat schwach saure Eigenschaften, löst

[1]) Längere Einwirkung von Alkali im Dampfstrom ruft weitgehende Zersetzung hervor; es entstehen dabei Dibenzylaceton, Hydrozimtsäure und Kohlensäure. Nimmt man daher die Wasserdampfdestillation von vornherein in alkalischer Lösung vor, so erhält man nur eine ganz minimale Ausbeute an festem Kondensationsprodukt.

sich aber nur in fixen Alkalien leicht, dagegen nur schwierig in Soda bzw. Pottasche (Unterschied vom Benzyldiphenylpyronon). Im Gegensatz zu letzterem ließ sich auch das Pyronon aus Hydrozimtsäurechlorid weder in alkalischer noch in saurer Lösung mit Hydroxylamin in Reaktion bringen. Dagegen ist es viel empfindlicher gegen kochende Alkalien, als das Benzyldiphenylpyronon, wie schon aus den Angaben über die Darstellung des Körpers hervorgeht. Die Einwirkung von 25 prozentiger Kalilauge unter Druck bei 120° lieferte ein Öl, das in Äther aufgenommen und im Vakuum destilliert wurde.

Dasselbe wurde als *Dibenzylaceton* identifiziert durch sein Oxim und sein Semicarbazon. Die Oximierung wurde nach einer Vorschrift von H. v. Pechmann[1]) in alkoholischer Lösung unter Zugabe von etwas Salzsäure ausgeführt. Das *Oxim des Dibenzylacetons* wurde in harten, langen Krystallen gewonnen, die bei 92° sintern und bei 95—96° schmelzen.

0,2240 g gaben 11,4 ccm Stickgas bei 22° und 733 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{19}ON$	Gef.
N	5,53	5,52

Das *Semicarbazon* kommt aus Alkohol in derben, kompakten Krystallen heraus, die bei 118° schmelzen (Sinterung einige Grade vorher).

0,2326 g gaben 30,0 ccm Stickgas bei 22° und 739 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{21}N_3O$	Gef.
N	14,24	14,18

Die alkalische — nach dem Ausäthern des Dibenzylacetons hinterbleibende — Flüssigkeit liefert beim Ansäuren Hydrozimtsäure.

Zu bemerken ist schließlich, daß bei den verschiedenen Umsetzungen, die mit Hydrozimtsäurechlorid aus-

[1]) Vgl. diese Annalen 261, 187 (1891).

geführt wurden, niemals das Auftreten von Hydrindon[1]) beobachtet werden konnte.

n-Butyrylchlorid und Triäthylamin (W. Weisswange).

Die Umsetzung von Triäthylamin (95 g) mit n-Butyrylchlorid (101,5 g) in Schwefelkohlenstoff verläuft namentlich im Anfang ziemlich heftig: es wurden 125,5 g reines Triäthylaminhydrochlorid erhalten, während 129 g zu erwarten waren, das sind 97,3 Proz. der Theorie. Der Rückstand des verdampften Schwefelkohlenstoffextraktes stellt ein rotbraunes dickes Öl dar, dem mit siedendem Ligroin eine geringe Menge eines leichtbeweglichen gelblichen Öls entzogen werden konnte, dessen Hauptmenge zwischen 140—145° überging und ein bei 133—134° schmelzendes Semicarbazon lieferte; zu einer näheren Untersuchung reichte die vorhandene Substanzmenge nicht aus. Alle Versuche, das ligroinunlösliche Hauptprodukt zu reinigen bzw. zum Krystallisieren zu bringen, waren erfolglos. In einem weiteren Versuch (ausgehend von 100 g Butyrylchlorid) wurde das Rohprodukt ohne weiteres mit Wasserdampf behandelt, wobei ein angenehm riechendes schwach gelbliches Öl überging; die Menge desselben betrug 29 g. Der nicht flüchtige bräunliche Rückstand widerstand wiederum allen Reinigungsversuchen. Das flüchtige Öl wurde zunächst im Vakuum und dann unter gewöhnlichem Druck fraktioniert: schließlich erhielten wir 8 g eines farblosen, sehr angenehm riechenden Öles, dessen Hauptmenge bei 142° kochte. Dasselbe reagierte weder mit Bisulfit noch mit Benzoylchlorid, lieferte auch kein festes Phenylhydrazon bzw. Oxim, wohl aber ein schön krystallisierendes *Semicarbazon*, das in einer Ausbeute von 4,5 g aus 6,5 g Öl gewonnen wurde. Dasselbe wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert und bildete schöne farblose Nadeln vom Schmelzp. 133°, wodurch es sich

[1]) Über die Bildung von Hydrindon aus Hydrozimtsäurechlorid bei Gegenwart von Eisenchlorid vgl. E. Wedekind, diese Annalen **323**, 255 (1902).

als das Semicarbazon des *Di-n-propylketons* (Butyrons)[1]) erwies.

I. 0,1486 g gaben 0,3053 CO_2 und 0,1370 H_2O.
0,1814 g „ 40,0 ccm Stickgas bei 17° u. 732 mm Druck.
II. 0,1188 g „ 25,8 ccm „ „ 18° „ 733 mm „

	Ber. für $C_8H_{17}N_3O$	Gef. I	Gef. II
C	56,14	56,03	—
H	9,90	10,20	—
N	24,56	25,10	24,57

Das bei 142° siedende Öl war also *Di-n-propylketon* (Siedepunkt nach Schtscherbakow[2]) 141—142,5°, nach Longuinine[3]) 143,5°). Dieses Keton ist offenbar der Hauptsache nach sekundär, durch Zersetzung des nicht faßbaren Pyronons bei der Wasserdampfdestillation entstanden; ein kleiner Teil scheint dagegen von vornherein — bei der Umsetzung des Säurechlorides mit der Tertiärbase — gebildet zu sein, denn bei dem ersten Versuch — ohne Wasserdampf — sott der ligroinlösliche Anteil bei 140 bis 145° und lieferte ein Semicarbazon vom Schmelzpunkt 133—134°.

Isovalerylchlorid und Tripropylamin (J. Häussermann).

50 g Säurechlorid — in der gleichen Menge absoluten Äthers gelöst — wurden portionsweise mit 60 g Tripropylamin — ebenfalls in der gleichen Menge Äther gelöst — vermischt; das Ganze erstarrte langsam zu einem Krystallbrei, der ein Öl enthielt, welches bei der fraktionierten Destillation eine Fraktion vom Siedep. 133 bis 134°[4]) (Valeriansäureäthylester) und eine Fraktion vom Siedep. 200—210° (Valeriansäureanhydrid) lieferte; diese Fraktion wurde analysiert:

---

[1]) W. Dilthey sowie J. Zeltner geben ebenfalls den Schmelzp. 133° an; vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2122 (1901) und Journ. f. prakt. Chem. **78**, 117 (1908).

[2]) Journ. russ. chem. Ges. **13**, 346 (1882).

[3]) Ann. chim. phys. [7] **13**, 319 (1898).

[4]) Vgl. R. Schiff, diese Annalen **220**, 334 (1883).

0,1455 g gaben 0,3420 CO_2 und 0,1320 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{18}O_3$	Gef.
C	64,50	64,12
H	9,80	10,01

Crotonylchlorid und Triäthylamin (M. Miller).

35 g Säurechlorid[1]) vom Siedep. 114° wurden mit 34 g Triäthylamin — verdünnt mit 100 g Benzol — umgesetzt; die Reaktion ist ziemlich heftig: trotz starker Kühlung färbt sich die Reaktionsmasse bald braun bis schwarz. Nach dem Extrahieren mit Benzol-Äther wird der Rückstand in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, wobei eine braune amorphe Substanz (etwa 8 g) zurückblieb. Der wäßrige Auszug hinterließ nach dem Eindampfen 44,8 g farbloses Triäthylaminhydrochlorid, während bei völliger Umsetzung 46,3 g zu erwarten gewesen wären, das sind 96,8 Proz. der Theorie. Die Benzolätherextrakte hinterließen beim Verdampfen eine rötlich gefärbte Flüssigkeit, die bei 115—118° unter 10 mm Druck kochte, in warmem Wasser sich schnell löste unter Bildung von Crotonsäure und sich als *Crotonsäureanhydrid*[2]) erwies.

0,1542 g gaben 0,3537 CO_2 und 0,0868 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{10}O_3$	Gef.
C	62,30	62,50
H	6,50	6,25

Der gleichzeitig gebildete amorphe braune Körper war in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mehr oder weniger schwer löslich (abgesehen von Alkalien und Alkalicarbonaten) und ließ sich auf keine Weise umkrystallisieren.

α-p-Nitrobenzyl-β,β'-di-p-nitrodiphenylpyronon (M. Miller).

Das erforderliche Ausgangsmaterial *p-Nitrophenylessigsäurechlorid* ist noch nicht bekannt; wir stellten dasselbe folgendermaßen dar:

---

[1]) Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 191 (1901.)

[2]) Nach Clover u. Richmond (Amer. chem. Journ. **29**, 179 [1903]) siedet Crotonsäureanhydrid unter 19 mm Druck bei 128—130°.

50 g scharf getrocknete p-Nitrophenylessigsäure werden mit 58 g Phosphorpentachlorid vermischt: es tritt schnell Verflüssigung ein. Zur Vollendung der Reaktion wird noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt; nach dem Filtrieren durch Glaswolle und Abdestillieren des Phosphoroxychlorides auf dem Wasserbade hinterbleibt ein bräunliches Öl, das sich nur im Hochvakuum — und zwar unter Vorschaltung einer mit flüssiger Luft gekühlten Flasche — unzersetzt destillieren[1]) läßt. Unter 0,1 mm Druck geht das p-Nitrophenylacetylchlorid bei 135—138° als hellgelbe Flüssigkeit über, die nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse vom Schmelzp. 46 bis 47° erstarrt.

Die Destillation im Hochvakuum läßt sich, wie wir später fanden, vermeiden, wenn man das Phosphoroxychlorid nicht an der Luft, sondern bei 10—15 mm Druck vollständig abdestilliert und die Flüssigkeit unter völligem Luftabschluß durch gute Kühlung erstarren läßt; die krystallinische Masse wird dann schnell auf Ton abgepreßt, in trocknem Schwefelkohlenstoff gelöst und eventuell mit etwas Tierkohle unter gelindem Erwärmen geschüttelt: durch Fällen mit Ligroin erhält man schließlich farblose Kryställchen vom Schmelzp. 47°, die über Ätzkalk getrocknet werden. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

I. 0,2828 g gaben 0,1995 AgCl.
II. 0,2465 g „ 0,1957 AgCl.

	Ber. für $C_8H_6O_3NCl$	Gef. I	Gef. II
Cl	17,78	17,20	17,36

Das p-Nitrophenylessigsäurechlorid löst sich in siedendem Wasser; beim Erkalten scheidet sich die p-Nitrophenylessigsäure in langen Nadeln vom Schmelzp. 151° ab.

---

[1]) Beim Destillieren im Vakuum der Wasserstrahlluftpumpe tritt Zersetzung unter Salzsäureentwickelung ein, ebenso im Hochvakuum, wenn die Vorlage nur mit einem Gemisch von fester Kohlensäure und Äther gekühlt wird.

Zur Darstellung des *p-Nitrobenzyl-di-p-nitrodiphenyl-pyronons* werden 35 g Säurechlorid — gelöst in 200 g absolutem Äther — mit 17,5 g Triäthylamin — verdünnt mit 100 g Äther — in einer scharf getrockneten Wasserstoffatmosphäre umgesetzt; die heftige Reaktion muß durch Kühlung in einer Kältemischung gemäßigt werden. Die gesamten Reaktionsprodukte befinden sich in dem kompakten Niederschlage, dem durch Digestion mit Wasser das salzsaure Triäthylamin entzogen wird; wir erhielten 23 g Hydrochlorid (statt 23,8 g), das sind 96 Proz. der Theorie. Der wasserunlösliche Anteil — das eigentliche Kondensationsprodukt — wurde nach dem Abpressen in eisessigsaurer Lösung mit Tierkohle geschüttelt und dann in der Kälte mit Wasser gefällt; der braungelbe Niederschlag muß wiederholt aus Eisessig umgelöst werden. Man erhält schließlich ein dunkelgelbes, mikrokrystallinisches Pulver, das in Äther, Benzol und Ligroin unlöslich, auch in Alkohol und Holzgeist ziemlich schwer löslich ist und sich nur in warmem Eisessig, Acetessigester, Nitrobenzol und Anilin leicht löst; Schmelzpunkt (unter Zersetzung) 146°.

0,2032 g gaben 0,4360 CO_2 und 0,0620 H_2O.
0,1850 g „ 0,3970 CO_2 „ 0,0562 H_2O.
0,1711 g „ 13,5 ccm Stickgas bei 15° und 728 mm Druck.
0,2349 g „ 17,8 ccm „ „ 15° „ 720 mm „
0,1704 g „ in 13,8 g Phenol 0,20° Gefrierpunktserniedrigung.
0,3654 g „ „ 13,8 g „ 0,425° „

	Ber. für $C_{24}H_{15}O_9N_3$	Gef.	
C	58,80	58,60	58,55
H	3,06	3,40	3,37
N	8,58	8,81	8,41
Molgew.	489	463	467

Das Nitropyronon läßt sich durch gelinde Reduktionsmittel weder ganz noch teilweise reduzieren; das Verfahren von Zinin lieferte stets — auch bei sehr langem Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholisch-ammoniakalische Lösung — das unveränderte Ausgangsmaterial zurück. Mit Zinkstaub und Eisessig in der

Wärme tritt zwar Reduktion ein (die fast farblose Lösung trübt sich auf Zusatz von Wasser nicht mehr), es gelang aber nicht, die entstandene Base, welche ein schmutzig weißes amorphes Pulver bildet. in reinem Zustande zu gewinnen.

Die Einwirkung von *Ammoniak* auf das Nitropyronon wurde in der beim Benzyldiphenylpyronon geschilderten Weise ausgeführt (je 4 stündiges Erhitzen auf 100° bzw. 130—160°); die Bombenröhren zeigten nach dem Öffnen keinen Druck. Die entstandene dunkelbraune Lösung ließ beim Ansäuern einen flockigen rotbraunen Niederschlag fallen, der durch wiederholtes Umlösen aus verdünntem Alkohol als ziegelrotes Pulver gewonnen wurde; von einer näheren Untersuchung mußte mit Rücksicht auf die unerquicklichen Eigenschaften der Substanz abgesehen werden.

Die *Spaltung* des Nitropyronons (3 g) mit 20 prozentiger Kalilauge (30 g) wurde durch 7 stündiges Erhitzen auf 160° im Schießrohr bewirkt; es zeigte beim Öffnen keinen merklichen Druck. Dem dunkelgefärbten Rohrinhalt, der — abgesehen von etwas verkohlter Substanz — aus einer kompakten Krystallmasse bestand, wurde durch Chloroform ein voluminöser, gelber Körper entzogen; derselbe wurde durch wiederholte Krystallisation aus wenig siedendem Eisessig in schwach gelblich gefärbten Krystallen vom Zersetzungsp. 205—206° erhalten und erwies sich als *p-p-Dinitrodiphenylaceton*:

0,2271 g gaben 0,4967 CO_2 und 0,0861 H_2O.
0,2560 g „ 0,5601 CO_2 „ 0,0993 H_2O.
0,2933 g „ 25,0 ccm Stickgas bei 18° und 735 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{12}O_5N_2$	Gef.	
C	60,00	59,65	59,70
H	4,00	4,25	4,30
N	9,30	9,67	—

Das *Dinitrodiphenylaceton* ist relativ schwer löslich in Alkohol, Holzgeist und Ligroin, leicht löslich dagegen

in Benzol; es liefert leicht ein *Phenylhydrazon* von charakteristischem Aussehen, wenn man die Komponenten — in Eisessig gelöst — kurze Zeit gelinde erwärmt, die entstandene rotbraune Masse auf Eis gießt und das Rohprodukt aus siedender Essigsäure umkrystallisiert; tiefrotes krystallinisches Pulver vom Zersetzungsp. 110 bis 112°.

0,1860 g gaben 0,4385 CO_2 und 0,0856 H_2O.
0,2085 g „ 26,8 ccm Stickgas bei 18° und 738 mm Druck.

	Ber. für $C_{21}H_{18}O_4N_4$	Gef.
C	64,61	64,30
H	4,61	5,01
N	14,35	14,62

Das *Dinitrodiphenylacetonphenylhydrazon* ist nur in Eisessig leicht löslich; die Lösung in konz. Schwefelsäure gibt mit Eisenchlorid bzw. Bichromat charakteristische Färbungen.

Der chloroformunlösliche alkalische Rückstand bei der Einwirkung von Kalilauge auf das Nitropyronon (s. o.) wurde in Wasser aufgenommen, sauer gemacht und ausgeäthert; nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb eine Krystallmasse, die sich nach dem Umkrystallisieren aus wenig siedendem Wasser als *p-Nitrophenylessigsäure* erwies.

Straßburg i/E. im Oktober 1910.

Über 1-Nitro- und 1-Amidoderivate des Antipyrins. Thiopyrins und Anilopyrins;

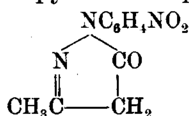
von *A. Michaelis.*

(Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.)

(Eingelaufen am 15. November 1910.)

Während Antipyrine, die in 4-Stellung eine Nitro- oder Amidogruppe enthalten, durch die Untersuchungen von Knorr[1]) und von Knorr und Stolz[2]) seit längerer Zeit bekannt sind, waren die entsprechenden Verbindungen, welche die Nitro- oder Amidogruppe im Phenylradikal enthalten, entweder gar nicht oder nur teilweise bekannt, wie die Amidoderivate, von denen die p-Verbindung von den Höchster Farbwerken[3]) durch Acetylierung des 1-p-Acetylamido-3-methyl-5-pyrazolons in 5-Stellung, darauf folgende Alkylierung und Abspaltung der Acetylreste erhalten wurde. Es ist uns gelungen, die *1-p-*, *m-* und *o-Nitro-* und *Amidoantipyrine* über die Jodmethylate der entsprechenden Nitrophenylmethylchlorpyrazole zu gewinnen und so auch zu den Nitro- und Amidothio- und -anilopyrinen zu gelangen. Das *1,4-p-Dinitroantipyrin* konnten wir auch durch direktes Nitrieren von Antipyrin mit Salpeterschwefelsäure erhalten.

Die den 1-Nitroantipyrinen entsprechenden Pyrazolone



sind schon von Altschul[4]) und von Michaelis und Behn[5]) dargestellt. Sie werden im allgemeinen durch Kondensation der betreffenden Nitrophenylhydrazine mit

---

[1]) Diese Annalen **238**, 214 (1887); **293**, 55 (1896).

[2]) Diese Annalen **293**, 58 (1896).

[3]) Patent Nr. 92990.

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 1883 (1892).

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2598 (1900).

Acetessigester, die p-Verbindung auch durch direkte Nitrierung des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolons[1]) erhalten. Michaelis und Behn versuchten schon aus diesen Pyrazolonen durch Einwirkung von Jodmethyl die Nitroantipyrine zu gewinnen, jedoch ohne Erfolg. Auch von uns ausgeführte Versuche, diese Verbindungen aus den genannten Pyrazolonen unter Anwendung von Dimethylsulfat darzustellen, ergaben, daß sich so nur geringe Mengen derselben bilden. Wir wandten uns daher der umständlicheren Methode der Darstellung über die Jodmethylate der Nitrochlorpyrazole zu, die sehr gute Ausbeute ergab. Diese Nitrochlorpyrazole sind ebenfalls schon von Michaelis und Behn untersucht; dieselben zeigten, daß die p-Verbindung, die sich leicht durch direkte Nitrierung des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols erhalten läßt, durch Erhitzen mit Jodmethyl in das Jodmethylat des p-Nitrophenylmethyljodpyrazols überging, das aber weder mit Alkali noch mit Silberoxyd ein p-Nitroantipyrin lieferte.

Wir haben nun die *Jodmethylate* der *Nitrophenylmethylchlorpyrazole* durch Erhitzen derselben mit Dimethylsulfat und Umsetzung der wäßrigen Lösung der so erhaltenen Sulfatmethylate mit Jodkalium in guter Ausbeute erhalten. Das *p-Nitrophenylmethylchlorpyrazol* vereinigt sich mit dem Dimethylsulfat schon beim Erhitzen im offenen Kolben auf 110°, während die m- und o-Verbindung mit dem Dimethylsulfat im Einschmelzrohr erhitzt werden müssen.

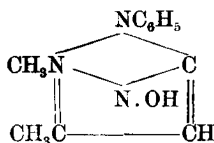
Die genannten Jodmethylate erwiesen sich gegen ätzende Alkalien sowohl in wäßriger als auch alkoholischer Lösung indifferent, wurden aber von Silberoxyd in die quaternären Ammoniumbasen übergeführt, die sich beim Eindampfen zu dem Nitroantipyrin und dem Nitroantipyrinchlorid umsetzen, welch letzteres bei weiterem Behandeln mit Silberoxyd wieder Nitroantipyrin liefert.

---

[1]) Höchster Farbwerke, Patent Nr. 61799.

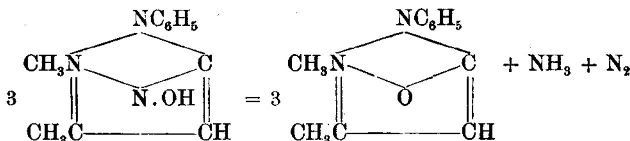
Es kehren hier dieselben Verhältnisse wieder, welche Michaelis und Pasternack[1]) bei dem Jodmethylate des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols beobachteten und aufklärten. Bei dem Jodmethylate des p-Nitrophenylmethylchlorpyrazols kam noch eine weitere Methode in Anwendung, die ich in Verbindung mit Hrn. Boie bei Versuchen zur Darstellung eines Oximinopyrins auffand.

Da bei der Einwirkung von Anilin[2]) sowohl als auch von Phenylhydrazin[3]) auf Antipyrinchlorid die entsprechenden Pyrine entstehen, war es nicht unwahrscheinlich, daß durch die Einwirkung von Hydroxylamin auf Antipyrinchlorid ein Oximinopyrin



gebildet wurde.

Beim Zusammenbringen von 1 Mol. Antipyrinchlorid, 1 Mol. salzsauren Hydroxylamins und der entsprechenden Menge von Soda in wäßriger Lösung entstand jedoch immer, in der Kälte langsam, in der Wärme schnell unter Entwickelung von Stickgas Antipyrin und Ammoniak, so daß man annehmen muß, daß ein Oximinopyrin nicht beständig ist, sondern immer nach der Gleichung



unter Bildung der genannten Körper zerfällt.

Während diese Umsetzung bei dem Antipyrinchlorid fast quantitativ erfolgt, bilden sich bei Anwendung des Jodmethylates des 1-Nitrophenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2400 (1899).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3271 (1903); diese Annalen **339**, 177 (1905).

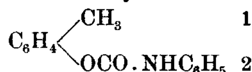
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2765 (1909).

auch ziemlich viel Nebenprodukte, so daß die Methode keinen Vorzug vor der Anwendung von Silberoxyd besitzt.

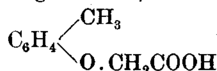
Die Nitroantipyrine bilden gelbe Krystalle, lösen sich mäßig leicht in Wasser und zeigen noch schwach basische Eigenschaften, indem sie sich in Säuren lösen und mit diesen Salze bilden, welche aber mit Ausnahme des Platindoppelsalzes und des Pikrates leicht zersetzlich sind, so daß sie durch Wasser schon in ihre Komponenten zerlegt werden. Der Schmelzpunkt des o-Nitroantipyrins ist am höchsten (187,5°), dann folgt der der p-Verbindung (132°) und die m-Verbindung schmilzt am niedrigsten[1] (98°).

Die Reaktionsfähigkeit der Nitroantipyrine erwies sich gegenüber der des Antipyrins nur wenig verändert. Das Wasserstoffatom in 4-Stellung ist leicht durch elektronegative Gruppen ersetzbar. Durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf die Eisessiglösung der Nitroantipyrine entstanden grüne Nitrosoverbindungen, von denen sich die p- und m-Derivate sofort ausschieden, während die o-Verbindung nicht isoliert werden konnte. Durch Salpetersäure bildeten sich *1,4-Dinitroantipyrine,* durch Brom *1-Nitro-4-bromantipyrine.* Das p-1,4-Dinitroantipyrin bildet sich, wie oben angeführt, auch durch direktes Nitrieren des Antipyrins mit Salpeterschwefelsäure und läßt sich von dem 4-Nitroantipyrin Knorrs nur durch die Analyse sicher unterscheiden, da beide äußerlich sehr

[1]) Gewöhnlich schmelzen die p-Verbindungen am höchsten, doch kommen auch Ausnahmen vor wie hier. So schmilzt z. B. der Phenylcarbaminsäure-orthotoluylester

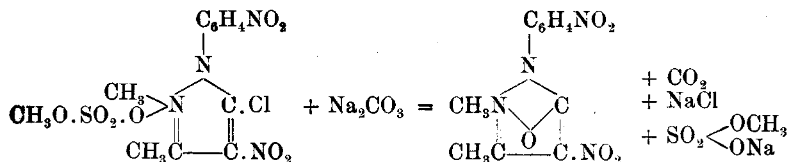


nach Leuckart (Journ. prakt. Chem. **41**, 319 [1890]) bei 145°, die entsprechende p-Verbindung bei 114°, ebenso die o-Kresoxyessigsäure



bei 151—152° (Beilstein, Handb. II, 738), die p-Verbindung bei 135—136° (Gabriel, Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 923 (1881).

ähnlich sind und das 4-Nitroantipyrin bei 273°, das p-1,4-Dinitroantipyrin bei 276° schmilzt. Mit sehr guter Ausbeute wird es auch aus dem Dinitrophenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol erhalten, das nach den Untersuchungen von Hrn. Boie nicht, wie Michaelis und Behn angeben, beide Nitrogruppen im Phenylrest enthält, sondern eine Nitrogruppe im Phenyl und eine in 4-Stellung im Pyrazolkern. Es geht dies daraus hervor, daß die Dinitroverbindung mit Brom nicht mehr, wie die Mononitroverbindung, ein 4-Bromderivat liefert und daß das vermittelst der Dinitroverbindung erhaltene Dinitroantipyrin identisch ist mit dem durch Behandeln von p-Nitroantipyrin mit Salpetersäure erhaltenen Dinitropyrin. Es ist bemerkenswert, daß das 1,4-Dinitrophenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol schon in das Antipyrin übergeht, und zwar quantitativ, wenn man das Sulfatmethylat mit Sodalösung behandelt, während man bei der Mononitroverbindung nur mit Silberoxyd zum Ziel gelangt:



Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure lassen sich die 1-Nitroantipyrine in die entsprechenden *1-Amidoantipyrine* überführen, die farblose Krystalle bilden und in Wasser leicht löslich sind. Hier schmilzt die p-Verbindung am höchsten (210°), dann folgt die o- (165°) und zuletzt die m-Verbindung (148°). Sie kondensieren sich nicht mit Aldehyden, wie das isomere 4-Amidoantipyrin, geben aber leicht Acetyl-, Benzoyl- und Benzolsulfoverbindungen, die ihrerseits mit salpetriger Säure wieder Nitrosoderivate liefern. Die Acetylamidoantipyrine haben dadurch ein gewisses Interesse, daß sie Antifebrin und Antipyrin zugleich sind, zeigten jedoch, soweit sie bis jetzt untersucht, nur relativ geringe antipyretische Wirkung.

Auch das *m*- und *p-1,4-Diamidoantipyrin* ließen sich durch Reduktion der entsprechenden Dinitroverbindungen erhalten. Beide bilden farblose Krystalle und verbinden sich mit 2 Mol. HCl. Sie liefern mit Essigsäureanhydrid beständige Diacetylverbindungen, die aber ebenfalls nur geringe antipyretische Wirkung zeigten. Von diesen Körpern ist namentlich das 1,4-p-Diamidoantipyrin leicht zugänglich.

Die den Nitroantipyrinen entsprechenden *Nitrothiopyrine* ließen sich nach der etwas modifizierten allgemeinen Synthese der Thiopyrine vermittelst des Jodmethylates der Chlorpyrazole in Chloroform- (bei der p-Verbindung in wäßriger) Lösung unter Anwendung von Schwefelkalium oder Schwefelnatrium darstellen, da durch Alkalisulfhydrat teilweise Reduktion zu den Amidothiopyrinen eintritt. o- und p-Nitrothiopyrin sind rot, die m-Verbindung ist gelb gefärbt. Die p-Verbindung schmilzt bei 241°, die m-Verbindung bei 204°, die o-Verbindung bei 140°.

Die *Amidothiopyrine* sind sämtlich weiß und verhalten sich ähnlich wie die Amidoantipyrine.

Ebenso ließen sich durch Einwirkung von Anilin auf die Jodmethylate der Nitrochlorpyrazole die entsprechenden *1-Nitroanilopyrine* erhalten. Dieselben bilden dunkelrote gut krystallisierende Verbindungen, die stark basisch reagieren und mit Säuren gut krystallisierende Salze bilden. Sie zeigen dieselben Umsetzungen wie das Anilopyrin und geben daher viele Derivate. Von den *Amidoanilopyrinen* wurde nur die p-Verbindung näher untersucht.

Durch Reduktion der Nitroanilopyrine mit Aluminiumamalgam wurden schön krystallisierte *Azoanilopyrine* erhalten.

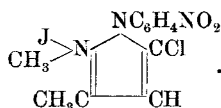
I. Verbindungen der m-Reihe.

(Bearbeitet von *Walter Graff* und *Richard Gesing.*)[1]

1) 1-m-Nitrophenyl-2,3-dimethyl-2,5-pyrazolon und dessen Derivate.

Das 1-m-Nitrophenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol wurde nach der Methode von Michaelis und Behn[2]) durch Erhitzen des m-Nitrophenyl-3-methylpyrazolons mit Phosphoroxychlorid auf 150° erhalten. Wenn man diese Temperatur genau innehält, gewinnt man es so in einer Ausbeute von 90 Proz.

Jodmethylat des 1-m-Nitrophenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols,



Zur Darstellung dieser Verbindung wird das 1-m-Nitrophenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol mit einem bedeutenden Überschuß von Dimethylsulfat 6 Stunden im Einschmelzrohr auf 110° (nicht höher!) erhitzt. Das braun gefärbte Reaktionsprodukt gießt man in heißes Wasser und schüttelt und erhitzt so lange, bis alles überschüssige Dimethylsulfat zerstört und völlige Lösung eingetreten ist. Die stark saure Flüssigkeit wird mit Natriumcarbonat neutralisiert und das noch heiße Filtrat mit überschüssigem Jodkalium versetzt. Das Jodmethylat scheidet sich dann beim Erkalten als krystallinische Masse aus, die abgepreßt und aus heißem Wasser umkrystallisiert wird. Die Ausbeute beträgt bei genauer Innehaltung der Temperatur 75—80 Proz. der theoretischen Menge.

0,1655 g gaben 0,1024 AgJ.

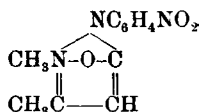
	Ber.	Gef.
J	33,41	33,34

[1]) Die Nitro- und Amidoderivate des Antipyrins und Thiopyrins wurden von W. Graff, die des Anilopyrins von R. Gesing untersucht.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2598 (1900).

Das Jodmethylat bildet gelbe Nadeln, schmilzt bei 222° und ist auch in heißem Wasser und in Alkohol schwer, in Äther nicht löslich.

1-m-Nitroantipyrin,



Eine heiße wäßrige Lösung des beschriebenen Jodmethylates wird mit einem Überschuß frisch gefällten, völlig alkalifreien Silberoxyds versetzt und, ohne zuvor das gebildete Jodsilber und überschüssige Silberoxyd abzufiltrieren, unter öfterem Umrühren stark eingedampft, die Masse mit heißem Wasser ausgezogen und das Filtrat zur Krystallisation beiseite gestellt. Das Antipyrin krystallisiert dann in schönen dicken Krystallen, die völlig rein sind. Die Ausbeute beträgt über 75 Proz.

0,1340 g gaben 0,2795 CO_2 und 0,0616 H_2O.
0,1425 g „ 22,0 ccm Stickgas bei 15° und 757 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	56,65	56,58
H	4,76	5,10
N	18,05	18,01

Das *1-m-Nitroantipyrin* bildet große hellgelbe Nadeln, schmilzt bei 98° und ist in Alkohol, Chloroform, Eisessig leicht, etwas schwerer in kaltem Wasser, schwer in Äther löslich. Mit Eisenchlorid gibt es wie alle Antipyrine eine blutrote, mit salpetriger Säure eine grüne Färbung. In Säuren ist das Nitroantipyrin unter Salzbildung leicht löslich, jedoch geben die festen Salze leicht wieder Säure ab.

Salzsaures Salz, $C_{11}H_{11}N_3O_3,HCl$. Beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in eine Chloroformlösung des Nitroantipyrins schied sich ein Öl aus, das auch beim Stehen oder Reiben mit einem Glasstab nicht erstarrte. Es wurde deshalb in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung mit trocknem Äther überschichtet. Das Salz

schied sich dann in weißen Nadeln aus, die im Vakuumexsiccator getrocknet wurden.

I. 0,2060 g gaben 0,1011 AgCl.
II. 0,4061 g „ 0,2061 AgCl.

	Ber.	Gef. I	Gef. II
Cl	13,17	12,17	12,54

Es schmilzt bei 188° und gibt sehr leicht Salzsäure ab.

Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{11}N_3O_3, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbroter Niederschlag (aus alkoholisch-salzsaurer Lösung), der mit verdünnter Salzsäure gewaschen und aus konz. Salzsäure umkrystallisiert wird.

0,2915 g verloren bei 110° 0,0115 H_2O.

	Ber.	Gef.
$2H_2O$	3,95	3,94

0,2792 g der wasserfreien Doppelsalze gaben 0,0610 Pt.

	Ber.	Gef.
Pt	22,24	21,87

Das Doppelsalz bildet orangerote, prächtige Krystalle und schmilzt bei 140°.

Jodwasserstoffsaures Salz, $C_{11}H_{11}N_3O_3$,HJ. Versetzt man die Lösung des Nitroantipyrins in Chloroform mit wäßriger Jodwasserstoffsäure, so scheidet sich das Salz sofort als gelbes Pulver aus, das aus Alkohol unter Zusatz von Äther umkrystallisiert wird.

0,3460 g gaben 0,2215 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	35,13	34,57

Es bildet feine gelbe Blättchen und schmilzt bei 171°.

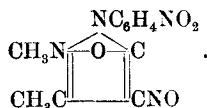
Das *Pikrat*, $C_{11}H_{11}N_3O_3, C_6H_2(NO_2)_3OH$, scheidet sich aus einer konz. alkoholischen Lösung des Nitroantipyrins auf Zusatz einer ätherischen Pikrinsäurelösung sofort krystallinisch aus. Durch langsames Verdunsten einer alkoholischen Lösung desselben erhält man es in schönen Krystallen. Schmelzp. 165°.

0,0896 g gaben 14,25 ccm Stickgas bei 15° und 750,5 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	18,18	18,38

Auch ein *Nitrat* läßt sich erhalten, indem man eine Lösung des Nitroantipyrins in verdünnter kalter Salpetersäure verdunsten läßt. Er bildet weiße Krystalle, schmilzt bei 143° und ist leicht zersetzlich.

1-m-Nitro-4-nitrosoantipyrin.



Zur Darstellung dieser Verbindung versetzt man eine Lösung des Nitroantipyrins im Eisessig unter guter Kühlung allmählich mit der berechneten Menge Natriumnitrit, in wenig Wasser gelöst, unter Vermeidung eines Überschusses desselben. Die Nitrosoverbindung scheidet sich dann als grüner krystallinischer Niederschlag aus, der mit Wasser gut ausgewaschen und auf Ton getrocknet wird. Die Verbindung kann nicht umkrystallisiert werden.

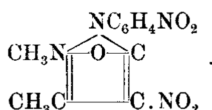
0,1390 g gaben 26 ccm Stickgas bei 21,5° und 760 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	21,39	21,25

Das *1-m-Nitro-4-nitrosoantipyrin* bildet grüne Krystalle, beginnt sich beim Erhitzen auf 165° zu zersetzen und verpufft zwischen 188—190°. Es ist in allen üblichen Lösungsmitteln unlöslich und wird beim Erwärmen mit Wasser, Säuren und namentlich Alkalien verändert.

Die Verbindung bildet sich auch beim Einleiten von Untersalpetersäure oder Stickstofftrioxyd in eine Eisessiglösung des Nitroantipyrins, läßt sich aber so nicht isolieren, indem die anfangs grüne Lösung sich bald gelb färbt und dann nur harzige Substanzen liefert.

1-m-4-Dinitroantipyrin,



Übergießt man das Nitroantipyrin mit konz. Salpetersäure, so tritt schon beim schwachen Erwärmen unter

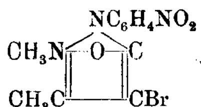
Rotfärbung der Flüssigkeit heftige Reaktion ein. Zur Darstellung des Dinitroantipyrins muß man dafür sorgen, daß die Temperatur hierbei nicht zu hoch steigt, da sonst eine vollständige Zerstörung der Verbindung erfolgt. Nach Beendigung der Reaktion läßt man das Ganze noch kurze Zeit stehen und verdünnt mit viel Wasser. Es scheidet sich dann ein roter voluminöser Niederschlag ab, der abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und getrocknet wird. Man löst ihn dann in heißer Essigsäure, kocht längere Zeit mit Tierkohle und filtriert. Beim Erkalten scheidet sich das Dinitroantipyrin in weißen Krystallen aus.

0,1085 g gaben 19,2 ccm Stickgas bei 22° und 769 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	20,16	20,28

Das *Dinitroantipyrin* bildet weiße glänzende Nadeln und zersetzt sich bei 203° unter Verpuffung. Es löst sich in Eisessig, nicht in Wasser, Alkohol, Äther und verbindet sich mit Säuren nicht mehr zu Salzen.

1-m-Nitro-4-bromantipyrin,



Man erhält diese Verbindung leicht, indem man zu einer gut gekühlten essigsauren Lösung des Nitroantipyrins unter Umrühren 1 Molgew. Brom, gleichfalls in Eisessig gelöst, langsam zufließen läßt. Das Ende der Reaktion ist daran zu erkennen, daß die Farbe des Broms nicht mehr verschwindet. Man verdünnt dann mit kaltem Wasser, neutralisiert mit Soda und filtriert das als grünweißer Niederschlag abgeschiedene Nitrobromantipyrin ab. Es wird zuerst mit Sodalösung, dann mit Wasser gewaschen und zuletzt aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert.

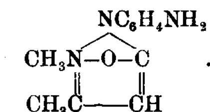
0,1110 g gaben 0,0660 AgBr.

	Ber.	Gef.
Br	25,61	25,22

Das *1-m-Nitro-4-bromantipyrin* bildet weiße Nadeln, schmilzt bei 184° und ist in Alkohol, Chloroform und verdünnten Säuren leicht, in heißem Wasser und in Äther schwer löslich.

Versetzt man die essigsaure Lösung des Nitroantipyrins mit einem Überschuß von Brom, so scheidet sich ein beim Reiben erstarrendes *Perbromid* aus, dessen Zusammensetzung nicht festgestellt werden konnte, da es sehr leicht Brom abgibt.

1-m-Amidoantipyrin,



Zur Reduktion des Nitroantipyrins wird dasselbe in rauchender Salzsäure gelöst, zu der gelb gefärbten Flüssigkeit eine entsprechende Menge fein granuliertes Zinn allmählich zugesetzt und schwach erwärmt, wobei nach kurzer Zeit vollständige Entfärbung eintritt. Das eventuell verdünnte Filtrat wird mit Natronlauge bis zur Lösung des erst entstandenen Niederschlages von Zinnhydroxydul versetzt und mit Chloroform wiederholt ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des letzteren hinterbleibt das 1-m-Amidoantipyrin als ein öliger Rückstand, der beim Erkalten zu einer weißen glasartigen Masse erstarrt. Durch vorsichtiges Verdunsten einer Benzollösung kann man die Verbindung krystallisiert erhalten.

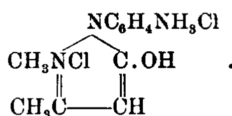
0,2065 g gaben 0,4900 CO_2 und 0,1140 H_2O.
0,1150 g „ 20,5 ccm Stickgas bei 13° und 745,5 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	64,90	64,69
H	6,46	6,15
N	20,72	20,66

Das *1-m-Amidoantipyrin* bildet kleine, weiße, leicht gelb werdende Krystalle, schmilzt bei 148° und ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, nicht in Äther.

Diese Lösungen färben sich an der Luft leicht rot, während die feste Verbindung beständiger ist. Mit Säuren bildet es Salze, die nur schwer krystallisieren, von Alkalien wird die Base auch in der Wärme nicht verändert. Das Amidoantipyrin kondensiert sich nicht mit Benzaldehyd, Nitrobenzaldehyd oder Zimtaldehyd und vereinigt sich weder mit Phenylsenföl noch mit Schwefelkohlenstoff zu Sulfoharnstoffen.

Salzsaures Salz, $C_{11}H_{13}N_3O,2HCl$. Leitet man in eine Chloroformlösung von Amidoantipyrin trocknes Salzsäuregas, so scheidet sich das salzsaure Salz ölig an den Gefäßwänden ab, erstarrt jedoch beim Reiben mit einem Glasstab und Zusatz der doppelten Menge wasserfreien Äthers. Die so erhaltene krystallinische Masse wird abfiltriert und mit Äther gewaschen. Das Salz läßt sich nicht umkrystallisieren und gibt leicht Chlorwasserstoff ab, so daß die Chlorbestimmungen etwas zu niedrige Werte ergeben. Doch geht aus denselben mit Sicherheit hervor, daß die Base sich mit 2 Mol. HCl verbindet. Dies ist insofern bemerkenswert, als das isomere 4-Amidoantipyrin nur 1 Mol. HCl aufnimmt.[1]) Das Salz hat wahrscheinlich die Konstitution:



0,3035 g gaben 0,3060 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	25,69	24,94

Es bildet ein weißes Krystallpulver, schmilzt bei 228° und ist in Wasser und in Alkohol zerfließlich leicht löslich.

Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{13}N_3O,HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber krystallinischer Niederschlag (aus alkoholischer Salzsäure), der aus konz. Salzsäure umkrystallisiert wird.

---

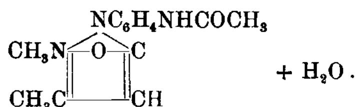
[1]) Diese Annalen **296**, 60 (1897).

0,1860 g verloren bei 110° 0,0075 H_2O.
0,1560 g gaben 0,0372 Pt.

	Ber.	Gef.
$2H_2O$	4,23	4,03
Pt	23,87	23,71

Das Salz bildet schöne große Krystalle und zersetzt sich ohne deutlich zu schmelzen über 200°.

1-m-Acetylamidoantipyrin,



Die Acetylierung des m-Amidoantipyrins erfolgt leicht, indem man dasselbe mit etwa der dreifachen Menge Essigsäureanhydrids auf dem Wasserbade erwärmt, bis völlige Lösung eingetreten ist, dann zur Zerstörung des Überschusses des Essigsäureanhydrides mit dem gleichen Volumen Wasser erhitzt und zur Trockne eindampft. Der Rückstand wird aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Die so erhaltenen Krystalle enthalten 1 Mol. Krystallwasser.

0,5430 g verloren bei 110° 0,0390 H_2O.

	Ber.	Gef.
H_2O	6,84	7,18

0,1430 g wasserfreie Substanz gaben 21,25 ccm Stickgas bei 17,5° und 762,5 mm Druck.

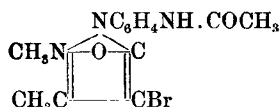
	Ber.	Gef.
N	17,17	17,20

Das *1-Acetylamidoantipyrin* bildet derbe farblose Prismen, beginnt bei 127° im Krystallwasser zu schmelzen, erstarrt alsdann wieder und schmilzt wasserfrei bei 167°. Es löst sich ähnlich wie Acetanilid schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser (bei 25° bis zu 1,35 Proz.). In Alkohol ist es mäßig leicht, in Äther nicht löslich.

Da das 1-Acetylamidoantipyrin in sich Acetanilid und Antipyrin vereinigt, war es interessant die physiologische Wirkung desselben festzustellen. Es ist zunächst

nach den Untersuchungen von Hrn. Prof. Kobert[1]) nur wenig giftig, hat aber zugleich, wie Hr. Dr. Biberfeld[2]) feststellte, nur geringe antipyretische Wirkung. Es ist dies nach Biberfeld wahrscheinlich durch Änderung physikalischer Eigenschaften (wie Lipoidlöslichkeit und ähnliches) bedingt, so daß dem Körper die Möglichkeit genommen ist, sich in der für eine Wirkung erforderlichen Weise an das Protoplasma der betreffenden Zelle anzulagern.

1-m-Acetylamido-4-bromantipyrin,



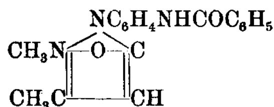
Ebenso wie das 1-m-Nitroantipyrin läßt sich das Acetylamidoantipyrin durch Zusatz der entsprechenden Menge von Brom in Eisessiglösung leicht in 4-Stellung bromieren. Der nach Zusatz von Wasser abgeschiedene gelbe Niederschlag wird erst mit verdünntem Alkali, dann mit Wasser gewaschen und aus heißem Wasser umkrystallisiert.

0,1982 g gaben 0,1130 AgBr.

	Ber.	Gef.
Br	24,66	24,29

Die Verbindung krystallisiert in kleinen, zu Sternen zusammengetretenen Nadeln, schmilzt bei 217°, ist in Alkohol und Chloroform leicht, in heißem Wasser mäßig leicht, in Äther nicht löslich.

1-m-Benzoylamidoantipyrin,



Die Verbindung wird durch Schütteln einer wäßrigen alkalischen Lösung des Amidoantipyrins mit Benzoyl-

[1]) Zeitschr. f. klin. Medizin 62, 41 (1907).

[2]) Zeitschr. f. Experimentelle Path. u. Therapie 5, 4.

chlorid als Öl erhalten, das allmählich zu einer krystallinischen Masse erstarrt, die aus Benzol umkrystallisiert wird.

0,1020 g gaben 12,0 ccm Stickgas bei 12° und 764,5 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	13,76	13,41

Das *m-Benzoylamidoantipyrin* bildet kleine weiße Krystalle, schmilzt bei 119° und ist in Alkohol sehr leicht, in Benzol schwer, in Wasser nicht löslich.

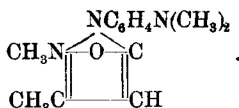
Die entsprechende *Benzolsulfoverbindung* wird analog unter Anwendung von Benzolsulfochlorid erhalten, erstarrt jedoch schwieriger.

0,0820 g gaben 9,2 ccm Stickgas bei 23° und 760 mm Druck.
0,1894 g „ 0,1325 $BaSO_4$.

	Ber.	Gef.
N	12,26	12,64
S	9,33	9,60

Die Verbindung bildet weiße Krystalle und schmilzt bei 199°.

1-m-Dimethylamidoantipyrin (*Pseudopyramidon*),



Die Methylierung des Amidoantipyrins gelingt am besten, indem man die Base mit der fünffachen Menge Dimethylsulfat eine halbe Stunde nahe bis zum Sieden desselben erhitzt, das Ganze dann in Wasser gießt, bis zur Zersetzung des überschüssigen Dimetylsulfats erwärmt und dann mit Alkali im Überschuß versetzt. Die Base wird mit Chloroform ausgeschüttelt, die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und das Chloroform verdunstet. Sie hinterbleibt dann als nicht erstarrendes Öl, das sich mit Alkohol und Äther mischt und in Wasser leicht löslich ist. Diese Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nicht blau oder violett. Da sich auch ein krystallisierendes Salz nicht erhalten ließ, wurde die Verbindung in Form des

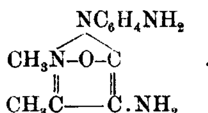
Platindoppelsalzes analysiert, das sich aus der alkoholisch salzsauren Lösung als gelbroter Niederschlag ausscheidet, der aus konz. Salzsäure umkrystallisiert wurde. Die Zusammensetzung desselben entsprach einem salzsauren Salz mit 2 Mol HCl: $C_{13}H_{17}N_3O, 2HCl, PtCl_4$.

0,1190 g gaben 0,0360 Pt.

	Ber.	Gef.
Pt	30,41	30,25

Das Platindoppelsalz bildet schöne rotbraune Nadeln, ist in Alkohol und verdünnten Säuren schwer löslich und schmilzt bei 270° unter Zersetzung.

1-m-4-Diamidoantipyrin,



Das Dinitroantipyrin läßt sich in ähnlicher Weise wie die Mononitroverbindung reduzieren, nur muß man es mit konz. Salzsäure zu einer emulsionsartigen Mischung anschütteln, da es sich in der Säure schwer löst.

Man fügt dann noch das gleiche Volumen Wasser hinzu und versetzt mit fein granuliertem Zinn, wobei eine viel lebhaftere Reaktion eintritt, wie bei der Mononitroverbindung, so daß man für gute Kühlung sorgen muß. Sobald alles Dinitroantipyrin in Lösung gegangen und die Flüssigkeit farblos geworden ist, verdünnt man mit Wasser, versetzt mit konz. Natronlauge im Überschuß und schüttelt die Amidoverbindung mit Chloroform aus. Dieselbe hinterbleibt beim Verdunsten des Lösungsmittels in guter Ausbeute als weiße porzellanartige Masse, die aus nicht zu viel Alkohol umkrystallisiert wird.

0,1460 g gaben 33,0 ccm Stickgas bei 22° und 756 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	25,72	25,48

Das *Diamidoantipyrin* bildet weiße Krystalle, die bei 170° schmelzen und sich sehr leicht in Wasser, Alkohol,

Chloroform, nicht in Äther lösen. Es ist leicht veränderlich und bildet daher nur schwer wohl charakterisierte Derivate. Mit Dimethylsulfat erfolgt Methylierung, doch ließ sich der entstandene Körper nicht isolieren. Derselbe zeigte auch in starker Verdünnung Violettfärbung mit Eisenchlorid.

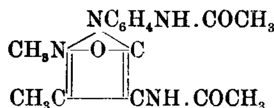
Salzsaures Salz, $C_{11}H_{14}N_4O, 2HCl$. Es wird am besten erhalten, indem man die Lösung der Base in absolutalkoholischer Salzsäure mit wasserfreiem Äther überschichtet in einem verschlossenen Gefäß sich selbst überläßt. Das Salz scheidet sich dann in kleinen weißen Krystallen aus, die mit Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet werden.

0,1860 g gaben 0,1850 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	24,34	24,60

Es schmilzt bei 245° und ist sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich.

1-m-4-Diacetylamidoantipyrin,



Die Verbindung wird ganz wie das Monacetylamidoantipyrin durch Behandeln des Diamidoantipyrins mit Essigsäureanhydrid, Zersetzung des Überschusses desselben mit Wasser, Eindampfen zur Trockne und Umkrystallisieren des Rückstandes aus heißem Wasser erhalten.

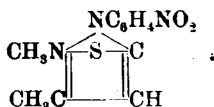
0,1393 g gaben 22,5 ccm Stickgas bei 21° und 771 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	18,57	18,71

Das *Diacetylamidoantipyrin* bildet schöne weiße Krystalle, schmilzt bei 273° und ist in Wasser und in Alkohol sehr leicht, in Äther nicht löslich.

2) 1-m-Nitrophenyl-2,3-dimethyl-2,5-thiopyrazolon und dessen Derivate.

1-m-Nitrothiopyrin.



Versetzt man eine wäßrige Lösung des m-Nitrophenylmethylchlorpyrazoljodmethylates mit Kaliumsulfhydrat, so tritt sofort Reaktion ein, es entsteht aber so nur das *1-m-Amidothiopyrin,* indem der frei werdende Schwefelwasserstoff reduzierend auf die Nitrogruppe einwirkt. Wendet man statt des Sulfhydrates Schwefelkalium an, so ist das Ergebnis besser, doch erfolgt auch hier immer teilweise Reduktion des erst entstehenden Nitrothiopyrins, da durch das Wasser ein teilweiser Zerfall des Schwefelkaliums in Sulfhydrat und Kalihydrat eintritt. Man vermeidet daher am besten Wasser als Lösungsmittel, indem man wie folgt verfährt:

10 g des Jodmethylates werden in einem Kolben mit 100 g Chloroform übergossen und das Ganze auf dem Wasserbade unter Umschwenken erwärmt. Zu der gelben Flüssigkeit, in der der größte Teil des Jodmethylates nur fein suspendiert ist, fügt man allmählich eine möglichst konz. Lösung von trocknem neutralem Schwefelkalium in absolutem Alkohol hinzu, bis schwach alkalische Reaktion eingetreten ist. In dem Maße wie sich Halogenkalium abscheidet, löst sich das gebildete Thiopyrin in dem Alkohol-Chloroformgemisch, ohne daß die Bildung von Schwefelwasserstoff zu bemerken ist. Zuletzt erwärmt man noch einige Zeit auf dem Wasserbade, filtriert die Thiopyrinlösung und zieht den Rückstand so oft mit heißem Chloroform aus, bis alles Thiopyrin in Lösung gegangen ist. Von den vereinigten Filtraten wird das Chloroform abdestilliert und der Rückstand aus viel heißem Wasser unter Anwendung von Tierkohle umkrystallisiert.

0,1435 g gaben 0,1415 $BaSO_4$.
0,1090 g „ 15,5 ccm Stickgas bei 10° und 766 mm Druck.

	Ber.	Gef.
S	12,86	13,52
N	16,89	17,15

Das *1-m-Nitrothiopyrin* krystallisiert in sehr schönen, kanariengelben, glänzenden Blättchen, schmilzt bei 204° und ist in Alkohol und heißem Wasser schwer löslich, leichter in Chloroform, nicht in Äther. Es ist nur eine schwache Base.

Salzsaures Salz, $C_{11}H_{11}N_3O_2S, HCl$, scheidet sich beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in eine Chloroformlösung des Nitrothiopyrins krystallinisch ab, indem sich die gelb gefärbte Lösung entfärbt. Die Krystallmasse wird schnell abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet.

0,1215 g gaben 0,0580 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	12,46	11,81

Das Salz bildet schneeweiße Nadeln, schmilzt bei 147° und verändert sich an der Luft sehr leicht. Mit Wasser zerfällt es sofort in Nitrothiopyrin und wäßrige Salzsäure.

Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{11}N_3O_2S, HCl)_2PtCl_4$, bildet ein rotes, in allen Lösungsmitteln unlösliches Pulver und schmilzt bei 225°.

0,1580 g gaben 0,0335 Pt.

	Ber.	Gef.
Pt	21,45	22,20

Jodwasserstoffsaures Salz, $C_{11}H_{11}N_3O_2S, HJ$, wird erhalten, indem man Chloroform mit konz. farbloser Jodwasserstoffsäure versetzt und dann eine Chloroformlösung von Nitrothiopyrin hinzufügt. Auf Zusatz von Äther scheidet sich das Salz nach einiger Zeit krystallinisch aus.

0,1025 g gaben 0,0635 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	33,63	33,47

Es bildet gelbe Krystalle, schmilzt bei 185° und ist leicht veränderlich.

Jodmethylat, $C_{11}H_{11}N_3O_2S, CH_3J$. Das in Alkohol gelöste Nitrothiopyrin wird mit der doppelten molekularen Menge Jodmethyl auf dem Wasserbade am Rückflußkühler eine halbe Stunde erhitzt, die Flüssigkeit darauf zum Teil verdampft und der Rückstand unter Umrühren in viel Äther gegossen. Das abgeschiedene Jodmethylat wird dann aus Alkohol umkrystallisiert.

0,1925 g gaben 0,1150 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	32,43	32,28

Es bildet große derbe Krystalle, schmilzt bei 209° und ist in Wasser und Alkohol schwer, in Äther nicht löslich.

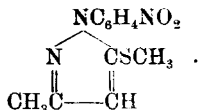
Das *1-m-Nitrothiopyrintrioxyd,* $C_{11}H_{11}(NO_2)N_2SO_3$, wird analog dem Thiopyrintrioxyd durch Einleiten von Chlor in eine heiße wäßrige Lösung von Nitrothiopyrin, Eindampfen und Umkrystallisieren des Rückstandes aus heißem Wasser erhalten.

0,1680 g gaben 0,1344 $BaSO_4$.

	Ber.	Gef.
S	10,78	10,98

Es bildet rein weiße Nadeln, schmilzt erst über 350° und ist in heißem Wasser schwer, in kaltem fast nicht und auch in Alkohol nur wenig löslich. Am leichtesten löst es sich in konz. Säuren.

1-m-Nitrophenyl-3-methyl-5-thiomethylpyrazol (1-m-Nitropseudothiopyrin),



Man erhält dasselbe durch vorsichtiges Erhitzen des Nitrothiopyrinjodmethylates im luftverdünnten Raum. Es hinterbleibt unter Abspaltung von Jodmethyl eine ölige,

dunkel gefärbte Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einer festen Masse erstarrt, welche aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert wurde.

0,1105 g gaben 0,1030 $BaSO_4$.

	Ber.	Gef.
S	12,86	12,49

Das *Pseudonitrothiopyrin* bildet weiße, sich leicht verfilzende Nadeln, schmilzt bei 84° und ist leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer auch in heißem Wasser.

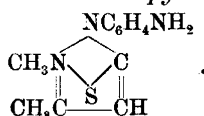
Durch Oxydation desselben mit Kaliumpermanganat in Eisessiglösung erhält man das *Sulfon*, $C_{10}H_8N_2(NO_2)SO_2CH_3$, in glänzenden Krystallen. Der Schwefel war darin so fest gebunden, daß er nur nach der Methode von Liebig durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd und Kaliumnitrat bestimmt werden konnte.

0,1121 g gaben 0,0980 $BaSO_4$

	Ber.	Gef.
S	11,39	12,01

Das *Sulfon* schmilzt bei 135° und löst sich leicht in Alkohol, sehr schwer in Wasser.

1-m-Amidothiopyrin,



Gibt man zu einer salzsauren Lösung des Nitrothiopyrins einige Stücke granulierten Zinns und erwärmt, so tritt sofort eine lebhafte Reaktion ein, indem die gelbe Farbe der Lösung immer mehr verschwindet. Sobald vollständige Entfärbung eingetreten ist, verdünnt man mit Wasser, versetzt mit Alkali im Überschuß und isoliert das Amidothiopyrin durch wiederholtes Ausschütteln mit Chloroform. Der beim Verdunsten desselben hinterbleibende Rückstand wird aus einem Gemisch von Chloroform und Benzol umkrystallisiert.

0,1290 g gaben 0,1405 $BaSO_4$.

	Ber.	Gef.
S	14,61	14,95

Das *1-m-Amidothiopyrin* bildet weiße, gut ausgebildete Krystalle, Schmelzp. 199°, und ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, nicht in Äther und Benzol. Es bildet wohlcharakterisierte Salze, die licht- und luftbeständig sind.

Das *salzsaure Salz*, $C_{11}H_{13}N_3S, HCl$, krystallisiert aus einer Lösung der Base in alkoholischer Salzsäure auf Zusatz von Äther in weißen Nadeln, die mit Äther gewaschen werden. Es schmilzt bei 226°.

0,1152 g gaben 0,0627 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	13,85	13,45

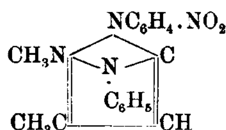
Das fast unlösliche *Platindoppelsalz*, $(C_{11}H_{13}N_3S, HCl)_2$ $PtCl_4$, ist ein amorphes, rotes Pulver.

0,1865 g gaben 0,0424 Pt.

	Ber.	Gef.
Pt	22,96	22,73

3) 1-m-Nitrophenyl-2,3-dimethyl-2,5-anilopyrazol und Derivate.

1-m-Nitroanilopyrin,



Zur Darstellung dieser Verbindung wurde 1 Molgew. des Jodmethylates des m-Nitrophenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols mit 2 Molgew. frisch destillierten Anilins zwei Stunden im Ölbad auf 125° erhitzt und der beim Erkalten zu einem schmutzig braunen Krystallkuchen erstarrende Kolbeninhalt in verdünnter Salzsäure gelöst. Auf Zusatz von Natronlauge schied sich dann das Nitroanilopyrin als rotes Öl neben Anilin aus, das durch Destillation mit Wasserdampf entfernt wurde. Das zurückbleibende Nitroanilopyrin wurde durch Ausschütteln mit Äther isoliert und aus Alkohol umkrystallisiert.

0,1534 g gaben 0,3710 CO_2 und 0,0747 H_2O.
0,1330 g „ 21,0 ccm Stickgas bei 17° und 750 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	66,17	65,96
H	5,23	5,44
N	18,21	18,34

Das *1-m-Nitroanilopyrin* bildet rotbraune, zu Drusen vereinigte Nädelchen, schmilzt bei 110° und löst sich leicht in Alkohol, Äther usw. und in verdünnten Säuren. Es ist eine starke Base, die in wäßrig-alkoholischer Lösung rotes Lackmuspapier energisch bläut und Fehling's Lösung sowie Silberlösung beim Erwärmen reduziert.

Die Salze krystallisieren mit Ausnahme des Hydrochlorides gut.

Platindoppelsalz, $(C_{17}H_{16}N_4O_2, HCl)_2PtCl_4$. Da das salzsaure Salz beim Eindampfen einer wäßrigen oder alkoholischen Lösung der Base, die mit Salzsäure versetzt war, nur als nicht erstarrendes Öl hinterblieb, wurde das Platindoppelsalz dargestellt, das als gelbes, schwer lösliches Pulver ausfiel.

0,1252 g gaben 0,0240 Pt.

	Ber.	Gef.
Pt	18,99	19,17

Das *jodwasserstoffsaure Salz*, $C_{17}H_{16}N_4O_2, HJ$, fällt auf Zusatz einer konz. Jodkaliumlösung zu einer salzsauren Lösung der Base als gelbes Öl aus, das beim Abkühlen und Reiben bald krystallinisch erstarrt. Es wird aus heißem Wasser umkrystallisiert.

0,3346 g gaben 0,1815 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	29,13	29,32

Das Salz bildet kleine, rein gelbe Nadeln und schmilzt bei 166°.

Das *pikrinsaure Salz*, $C_{17}H_{16}N_4O_2, C_6H_2(NO_2)_3OH$, scheidet sich beim Zusammenbringen berechneter Mengen Nitroanilopyrin und Pikrinsäure in absolut alkoholischer

Lösung als gelber Niederschlag aus, der aus Alkohol umkrystallisiert wird.

0,1368 g gaben 20,7 ccm Stickgas bei 15° und 767 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	18,29	18,10

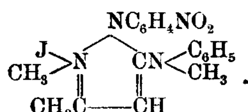
Das *rhodanwasserstoffsaure Salz*, $C_{17}H_{16}N_4O_2$, CNSH, durch Fällung aus salzsaurer Lösung mit Rhodankalium erhalten, ist ein allmählich erstarrendes Öl und wird aus Alkohol umkrystallisiert.

0,4593 g gaben 0,2840 $BaSO_4$.

	Ber.	Gef.
S	8,73	8,49

Es bildet schöne hellgelbe Blättchen und schmilzt bei 168°.

Jodmethylat,



Da das Nitroanilopyrin mit Jodmethyl in der Kälte nicht reagiert, wurden die Komponenten in absolut alkoholischer Lösung zwei Stunden am Rückflußkühler erhitzt und das beim Erkalten sich ausscheidende Jodmethylat aus Alkohol umkrystallisiert.

0,4332 g gaben 0,2271 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	28,20	28,32

Das Jodmethylat bildet schöne, gelbe Nadeln und schmilzt bei 222°.

Das *Jodäthylat*, $C_{17}H_{16}N_4O_2$, C_2H_5J, wird, analog dargestellt, durch Zusatz von Äther abgeschieden und aus heißem Wasser umkrystallisiert.

0,5292 g gaben 0,2692 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	27,35	27,49

Es bildet rotgelbe Prismen und schmilzt bei 176°.

Das *Jodpropylat*, $C_{17}H_{16}N_4O_2$, C_3H_7J, entsteht etwas schwie-

riger, so daß man das Erhitzen längere Zeit fortsetzen muß, und schmilzt bei 130° (Gef. 26,29 Proz. J, Ber. 26,57).

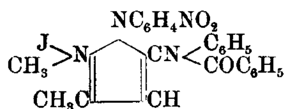
Versetzt man eine Lösung des *1-m-Nitroanilopyrins* in Benzol mit der berechneten Menge Benzoylchlorid, so scheidet sich das *Chlorbenzoylat* in weißen, sehr voluminösen Krystallen aus, die an der Luft zerfließen. Die Verbindung wurde in Form des *Platindoppelsalzes*, $(C_{17}H_{16}N_4O_2, C_6H_5COCl)_2PtCl_4$, analysiert, das aus einem Gemisch von Alkohol und konzentrierter Salzsäure in schönen rotgelben, glänzenden Blättchen krystallisiert. Es schmilzt bei 235°.

0,3296 g gaben 0,0513 Pt.

	Ber.	Gef.
Pt	15,78	15,56

Fügt man zu der wäßrigen Lösung des Chlorbenzoylates eine konz. Lösung von Jodkalium, so scheidet sich das

Jodbenzoylat,



als rasch erstarrendes Öl aus. Es wird aus Alkohol umkrystallisiert und bildet rotgelbe Nadeln. Schmelzpunkt 198°.

0,2590 g gaben 0,1122 AgJ.

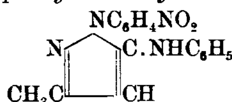
	Ber.	Gef.
J	23,50	23,42

Das entsprechend über das Chloracetylat dargestellte *Jodacetylat*, $C_{17}H_{16}N_4O_2, CH_3COJ$, krystallisiert in prachtvollen rhombischen Prismen und schmilzt bei 214°.

0,3128 g gaben 0,1527 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	26,56	26,39

1-m-Nitrophenyl-3-methyl-5-anilinopyrazol,



Erhitzt man salzsaures Nitroanilopyrin im Ölbad einige Zeit auf etwa 200°, so scheidet sich Chlormethyl ab und es hinterbleibt eine ölige, beim Erkalten erstarrende Masse, die, aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, die oben angegebene Verbindung im reinen Zustande liefert:

0,1591 g gaben 25,7 ccm Stickgas bei 17° und 760 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	19,08	19,01

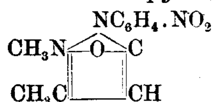
Die Verbindung bildet hellgelbe Nadeln und schmilzt bei 122—123°.

II. Verbindungen der o-Reihe.

(Bearbeitet von *Walter Graff* und *Richard Gesing.*)

1) 1-o-Nitrophenyl-2,3-dimethyl-2,5-pyrazolon und dessen Derivate.

1-o-Nitroantipyrin,



Bei der Kondensation von o-Nitrophenylhydrazin mit Acetessigester entsteht eine wohlcharakterisierte, bei 51° schmelzende Verbindung, die nach einer von Behn[1]) ausgeführten Analyse das o-Nitrophenylmethylpyrazolon darstellt.[2]) Sie verhält sich aber wie ein Hydrazon, da sie

---

[1]) a. a. O.

[2]) Die damals ausgeführte Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff gibt für das Pyrazolon ($C_{10}H_9N_3O_3$) und das Hydrazon ($C_{12}H_{15}N_3O_4$) sehr nahe liegende Werte:

	Ber. für		Gef.
	$C_{10}H_9N_3O_3$	$C_{12}H_{15}N_3O_4$	
C	54,78	54,34	54,52
H	4,11	5,66	4,47

in wäßrigem Alkali nicht, in Äther leicht löslich ist. Beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 150° gibt sie das früher beschriebene Chlorpyrazol in guter Ausbeute. Das Jodmethylat wird, wie in der m-Reihe, durch Erhitzen mit Dimethylsulfat auf 110° erhalten, doch ist hier noch mehr wie bei jenem eine genaue Innehaltung dieser Temperatur nötig, um eine gute Ausbeute zu erhalten.

Das aus Wasser umkrystallisierte *Jodmethylat*, $C_{10}H_8N_2(NO_2)Cl, CH_3J$, bildet gelbe, derbe Prismen, schmilzt bei 183° und zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie die m-Verbindung.

0,1340 g gaben 0,0820 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	33,41	33,06

Das *o-Nitroantipyrin* wird vermittelst dieses Jodmethylates ganz ähnlich wie das m-Nitroantipyrin durch Behandeln der wäßrigen Lösung mit einem Überschuß von Silberoxyd erhalten und aus Wasser umkrystallisiert.

0,1183 g gaben 0,2454 CO_2 und 0,0541 H_2O.
0,1151 g „ 19,3 ccm Stickgas bei 25,5° und 748 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	56,65	56,55
H	4,76	5,07
N	18,05	18,34

Es bildet große dunkelgelbe Krystalle, schmilzt bei 188°, also erheblich höher als die m-Verbindung, und ist mäßig löslich in Wasser und Alkohol. Mit Eisenchlorid gibt es die bekannte Antipyrinreaktion. Es ist stärker basisch als die m-Verbindung und bildet ein wohlcharakterisiertes salzsaures Salz.

Läßt man zu einer Lösung dieses o-Nitroantipyrins in Eisessig Kaliumnitritlösung hinzufließen, so tritt auch hier intensive Grünfärbung ein, ein Zeichen, daß eine Nitrosoverbindung entstanden ist. Es scheiterten jedoch alle Versuche, diese zu isolieren, an ihrer leichten Zersetzbarkeit.

Salzsaures Salz, $C_{11}H_{11}N_3O_3, HCl$. Man erhält dasselbe, indem man das Antipyrin in Alkohol löst, einige Tropfen Salzsäure hinzugibt und das Ganze vorsichtig mit Äther überschichtet.

0,1858 g gaben 0,0980 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	13,17	13,02

Das Salz bildet lange, dünne Nadeln, schmilzt bei 201° und ist leicht in Wasser, etwas weniger in Alkohol löslich.

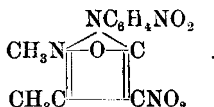
Das *Platindoppelsalz*, $(C_{11}H_{11}N_3O_2, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, scheidet sich aus einer sehr konz. Lösung des Antipyrins in alkoholischer Salzsäure auf Zusatz von Platinchlorid aus und wird aus konz. Salzsäure umkrystallisiert.

0,3060 g verloren bei 110° 0,0125 H_2O.
0,2485 g gaben 0,0550 Pt.

	Ber.	Gef.
$2H_2O$	3,95	4,08
Pt	22,24	22,13

Es krystallisiert in gut ausgebildeten Prismen, schmilzt bei 133° in seinem Krystallwasser, erstarrt dann wieder und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen über 300°, ohne nochmals zu schmelzen.

1-o-4-Dinitroantipyrin,



.

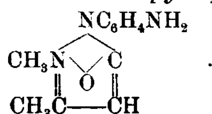
Salpetersäure wirkt auf das o-Nitroantipyrin viel energischer ein, als auf die m-Verbindung, es darf daher bei der Nitrierung die Temperatur von 60° nicht überschritten werden. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich das Dinitroantipyrin nicht direkt aus, sondern erst wenn durch Soda die überschüssige Säure abgestumpft ist. Der rote Niederschlag wird nach dem Auswaschen und Trocknen durch Umkrystallisieren aus Chloroform unter Zusatz von Ligroin gereinigt.

0,1272 g gaben 22,5 ccm Stickgas bei 16° und 752 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	20,16	20,41

Das *1-o-4-Dinitroantipyrin* bildet weiße Nadeln, schmilzt bei 244° und ist schwer löslich in heißem Wasser, Alkohol, Chloroform, leichter in Eisessig.

1-o-Amidoantipyrin,



Die Reduktion des o-Nitroantipyrins wird ganz, wie bei der m-Verbindung angegeben, ausgeführt. Die beim Verdunsten der Chloroformlösung hinterbleibende glasartige Masse wird in Essigäther gelöst und die Lösung mit Äther überschichtet.

0,1176 g gaben 21,3 ccm Stickgas bei 17° und 754 mm Druck.

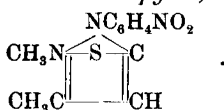
	Ber.	Gef.
N	20,72	20,85

Das *o-Amidoantipyrin* bildet große weiße Nadeln, schmilzt bei 165° und ist leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Obgleich es viel besser krystallisiert als die m-Verbindung, ist es doch viel schwerer als bei dieser, gut krystallisierende Derivate desselben zu erhalten. Es konnte weder ein Salz noch eine Acetyl- oder Benzoylverbindung in gut charakterisierter Form erhalten werden, obgleich das Antipyrin sowohl mit Essigsäureanhydrid wie mit Benzoylchlorid unter lebhafter Wärmeentwickelung reagiert.

2) 1-o-Nitrophenyl-2,3-dimethyl-2,5-thiopyrazolon und dessen Derivate.

o-Nitrothiopyrin,



Auch diese Verbindung wird ganz wie in der m-Reihe angegeben hergestellt und bildet große blutrote Krystalle.

Sie schmilzt bei 190° und unterscheidet sich außer durch ihre Farbe von dem m-Nitrothiopyrin durch ihre größere Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Chloroform.

0,1175 g gaben 0,1135 $BaSO_4$.

	Ber.	Gef.
S	12,86	13,27

Salzsaures Salz, $C_{11}H_{11}N_3O_2S, HCl$, wird wie die m-Verbindung erhalten, aber erst auf Zusatz von Äther abgeschieden.

0,1265 g gaben 0,0615 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	12,65	12,01

Es bildet weiße Krystalle, schmilzt bei 125° und ist leicht zersetzlich.

Das tief rot gefärbte Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{11}N_3O_2S, HCl)_2PtCl_4$, läßt sich nicht umkrystallisieren und zersetzt sich bei 230°.

Jodwasserstoffsaures Salz, $C_{11}H_{11}N_3O_2S, HJ$, wird wie das salzsaure Salz unter Anwendung von Jodwasserstoffsäure erhalten und ist viel beständiger.

0,1160 g gaben 0,0715 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	33,63	33,27

Es bildet gelbe Krystalle und schmilzt bei 152°.

Jodmethylat, $C_{11}H_{11}N_3O_2S, CH_3J$. Große gelbe Krystalle vom Schmelzp. 181°, in Wasser und Alkohol leicht löslich.

0,1660 g gaben 0,0984 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	32,43	32,05

Das *o-Nitrothiopyrintrioxyd*, $C_{11}H_{11}N_2(NO_2)SO_3$, krystallisiert aus heißem Wasser in gelben großen Nadeln und schmilzt bei 298°.

0,1040 g gaben 0,0834 $BaSO_4$.

	Ber.	Gef.
S	10,78	10,96

Das *o-Nitropseudothiopyrin*, $C_{10}H_8N_2(NO_2)SCH_3$, durch Erhitzen des Jodmethylates erhalten, krystallisiert aus wäßrigem Alkohol in Nadeln und schmilzt bei 61°.

0,1170 g gaben 0,1120 $BaSO_4$.

	Ber.	Gef.
S	12,86	13,07

Das *Sulfon*, $C_{10}H_8N_2(NO_2)SO_2CH_3$, bildet weiße Krystalle und schmilzt bei 160°.

0,1405 g gaben 0,1235 $BaSO_4$.

	Ber.	Gef.
S	11,39	12,06

o-Amidothiopyrin,



Die Reduktion des o-Nitrothiopyrins wird ganz wie bei der m-Verbindung angegeben ausgeführt und das erhaltene o-Amidothiopyrin aus einem Gemisch von Chloroform und Benzol umkrystallisiert.

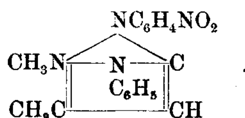
0,1265 g gaben 0,1385 $BaSO_4$.

	Ber.	Gef.
S	14,61	15,03

Es bildet weiße Krystalle, schmilzt bei 172° und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform. Ein krystallisiertes salzsaures Salz ließ sich nicht erhalten, das Platindoppelsalz ist ein roter Niederschlag, der sich ohne zu schmelzen bei 300° zersetzt.

3) 1-o-Nitrophenyl-2,3-dimethyl-2,5-anilopyrazol und Derivate.

1-o-Nitroanilopyrin,



Diese Verbindung wurde ähnlich wie das m-Nitroanilopyrin durch Erhitzen des Jodmethylates des o-Nitro-

phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols mit Anilin erhalten. Da sich jedoch von dem genannten Jodmethylat leicht Jodmethyl abspaltet, ist es zweckmäßig, die doppelte Menge Anilin anzuwenden (also 4 Molgew.), das Ölbad sehr langsam anzuwärmen und die Temperatur auf 110° zu beschränken. Das tief rote, bald erstarrende Reaktionsprodukt wird in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Natronlauge übersättigt und das abgeschiedene Anilin mit Wasserdampf überdestilliert, wobei auch etwas durch Abspaltung von Jodmethyl entstandenes o-Nitrophenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol mit übergeht. Das aus der alkalischen Flüssigkeit durch Äther isolierte o-Nitroanilopyrin bildet ein rotes Öl, das nicht ohne weiteres erstarrt. Es wurde zur weiteren Reinigung in sehr verdünnter Salzsäure gelöst (wobei der Rest des abgespaltenen Chlorpyrazols zurückbleibt) und das Filtrat mit konz. Jodkaliumlösung versetzt. Das so abgeschiedene jodwasserstoffsaure o-Nitroanilopyrin ist ebenfalls zuerst ölig, erstarrt aber bald und wird aus heißem Wasser umkrystallisiert. Aus diesem Salz wird dann in wäßriger Lösung das freie Pyrin durch Natronlauge abgeschieden. Um es krystallisiert zu erhalten, versetzt man die ätherische Lösung in einem hohen Gefäß mit etwa dem dreifachen Volum Petroläther und verschließt das Gefäß mit einem lockeren Baumwollenpfropfen. Bei längerem Stehen und öfterem Reiben mit einem Glasstab scheidet sich dann die Base fest und krystallinisch aus und kann auch aus Alkohol umkrystallisiert werden.

0,2242 g gaben 35,7 ccm Stickgas bei 21° und 753 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	18,21	18,31

Das *o-Nitroanilopyrin* bildet schöne tief dunkelrote Prismen, schmilzt bei 111°, ist wie die m-Verbindung eine starke Base und entspricht dieser auch in ihren Löslichkeitsverhältnissen. Während sich so die freien Basen der m- und o-Reihe sehr ähnlich sind, zeigen die Derivate derselben große Verschiedenheiten.

Platindoppelsalz, $(C_{17}H_{16}N_4O_2, HCl)_2PtCl_4$. Fällt aus der wäßrigen Lösung des nicht krystallisierenden salzsauren Salzes als hellroter Niederschlag und krystallisiert aus Alkohol in orangeroten harten Prismen.

0,2805 g gaben 0,0526 Pt.

	Ber.	Gef.
Pt	18,99	18,75

Es schmilzt bei 206° und unterscheidet sich von dem Salz der m-Reihe durch seine Löslichkeit in Alkohol und in heißem Wasser.

Jodwasserstoffsaures Salz, $C_{17}H_{16}N_4O_2, HJ$. Das wie oben angegeben dargestellte Salz krystallisiert aus heißem Wasser in schönen, rein gelben Nadeln und schmilzt bei 198°.

0,3541 g gaben 0,1891 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	29,13	28,85

Pikrinsaures Salz, $C_{17}H_{16}N_4O_2, C_6H_2(NO_2)_3OH$. Krystallisiert aus Alkohol leicht in gelben Nadeln und schmilzt bei 167°.

0,1373 g gaben 21,4 ccm Stickgas bei 20° und 753 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	18,29	17,99

Rhodanwasserstoffsaures Salz, $C_{17}H_{16}N_4O_2$, CNSH. Bildet aus Alkohol umkrystallisiert gelbe Prismen und schmilzt bei 193°.

0,4219 g gaben 0,2632 $BaSO_4$.

	Ber.	Gef.
S	8,73	8,58

Das *Jodmethylat*, $C_{17}H_{16}N_4O_2, CH_3J$, krystallisiert aus der mit Äther versetzten alkoholischen Lösung in gelben Krystallen und schmilzt bei 97°.

0,3371 g gaben 0,1748 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	28,20	28,03

Das *Jodäthylat* schmilzt bei 177° (Ber. Proz. J 27,35,

Gef. 27,10), das *Jodpropylat* bei 168° (Ber. Proz. J 26,57, Gef. 26,37).

Das *Chlorbenzoylat*, $C_{17}H_{16}N_4O_2 \cdot C_6H_5COCl$, ist im Gegensatz zu der m-Verbindung vollkommen luftbeständig. Es krystallisiert aus einer Chloroform-Benzollösung in weißen Nädelchen und schmilzt bei 124°.

0,4793 g gaben 0,1770 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	7,90	7,59

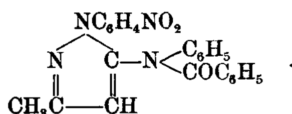
Das entsprechende *Jodbenzoylat* krystallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln und schmilzt bei 197°.

0,4474 g gaben 0,1931 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	23,51	23,32

Auch das *Jodacetylat* wurde dargestellt. Es schmilzt bei 225° und krystallisiert in hellgelben zu Drusen vereinigten Nadeln (Ber. Proz. J 26,56. Gef. 26,29).

1-o-Nitrophenyl-3-methyl-5-benzoylanilinopyrazol,



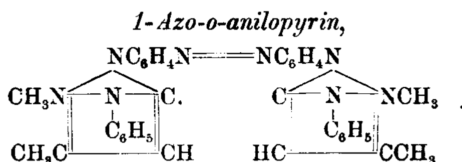
Diese Verbindung wird durch Erhitzen des oben beschriebenen Chlorbenzoylates im luftverdünnten Raum erhalten, indem diese Chlormethyl abspaltet. Die Zersetzung beginnt unter 30 mm Druck schon bei 50° und ist bei 80° vollendet. Das zurückbleibende gelbbraune Öl, das vollkommen chlorfrei war, ergab nach dem Kochen der alkoholischen Lösung mit Tierkohle das reine Nitrophenylmethylbenzoylanilinopyrazol in schönen fast weißen Prismen.

0,1579 g gaben 19,0 ccm Stickgas bei 21° und 757 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	14,10	13,92

Die Verbindung schmilzt bei 156—157° und reagiert vollkommen neutral.

1-Azo-o-anilopyrin,



Läßt man auf eine Lösung des o-Nitroanilopyrins in Salzsäure Zinn einwirken, so geht die rote Farbe derselben in hellgelb über, indem offenbar Reduktion zu der entsprechenden Amidoverbindung erfolgt. Dieselbe konnte jedoch nicht im analysenreinen Zustande erhalten werden. Bei der Reduktion des o-Nitroanilopyrins mit Zink und Essigsäure färben sich die Lösungen desselben dagegen immer tief rot, augenscheinlich unter Bildung einer Azoverbindung. Diese konnte jedoch besser bei der Reduktion in neutraler Lösung mit Aluminiumamalgam erhalten werden. Je 2 g des o-Nitroanilopyrins wurden zu diesem Zwecke in Alkohol gelöst, etwa 8 g frisch bereitetes Aluminiumamalgam hinzugefügt und das Ganze nach Zusatz von einigen Kubikzentimetern Wasser etwa 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Aus dem tief dunkelroten Filtrat scheidet sich die Azoverbindung nach einiger Zeit in roten Krystallen aus. Auch läßt sich die rote Lösung mit Äther ausschütteln, die Azoverbindung scheidet sich aber aus dem Äther beim Stehen bald aus und ist dann in Äther nicht mehr löslich. Sie wird am besten in dieser Weise isoliert.

0,1164 g gaben 0,3129 CO_2 und 0,0627 H_2O.
0,1520 g „ 26,2 ccm Stickgas bei 19° und 755 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	73,84	73,32
H	5,83	6,03
N	20,32	20,02

Das *o-Azoanilopyrin* bildet glänzende rote Nadeln, die in Alkohol, Äther, Benzol schwer, in Wasser nicht und in verdünnten Säuren leicht löslich sind. Es schmilzt bei 225° und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen unter Bildung eines gelben Dampfes.

III. Verbindungen der p-Reihe.

(Bearbeitet von *Heinrich Boie.*)

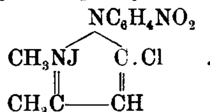
1) 1-p-Nitrophenyl-2,3-dimethyl-2,5-pyrazolon und dessen Derivate.

Nitriert man das 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol mit rauchender Salpetersäure, so erhält man, wie Michaelis und Behn[1]) gezeigt haben, ein Gemisch der Mono- und Dinitroverbindung, die sich nach ihrer Abscheidung durch Eingießen der Lösung in kaltes Wasser durch Behandeln mit konz. Salzsäure trennen lassen, indem in dieser nur die Mononitroverbindung löslich ist.

Verwendet man aber anstatt der rauchenden Salpetersäure Salpeterschwefelsäure, so hat man es in der Hand die Reaktion so zu leiten, daß nur entweder die Mono- oder nur die Dinitroverbindung entsteht.

Zur Darstellung der Mononitroverbindung löst man genau 1 Molgew. HNO_3, in Form gewöhnlicher konz. Salpetersäure in der doppelten Gewichtsmenge konz. Schwefelsäure und gießt diese Mischung langsam in eine Lösung von 1 Molgew. des Chlorpyrazols in der zehnfachen Menge konz. Schwefelsäure. Nachdem das Ganze längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt ist, gießt man die Mischung in viel kaltes Wasser, worauf sich die Mononitroverbindung als weißes Pulver abscheidet und eventuell aus heißem verdünntem Alkohol umkrystallisiert wird. Das so erhaltene Mononitrophenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol ist ganz rein und löst sich klar in konz. Salzsäure.

Jodmethylat des 1-p-Nitrophenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols,



Die Darstellung dieser Verbindung erfolgt ganz analog der der Metaverbindung, nur daß man hier das

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2596 (1900).

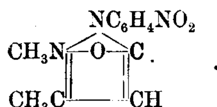
Nitrochlorpyrazol und Dimethylsulfat nicht im Rohr, sondern im offenen mit Steigrohr verbundenen Kolben erhitzt, und zwar ebenfalls auf 110°. Die Isolierung wird ganz wie oben angegeben ausgeführt, jedoch unter Anwendung von nicht zu viel Wasser, da das Jodmethylat der p-Reihe viel leichter löslich ist als das der anderen Reihen. Erhitzt man nicht höher wie angegeben, so ist die Ausbeute fast quantitativ.

0,1268 g gaben 0,0782 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	33,41	33,34

Das *Jodmethylat* bildet gelbe Krystalle, schmilzt bei 196°, löst sich leicht in heißem Wasser, schwerer in Alkohol, nicht in Äther und ist gegen Luft und Licht beständig.

1-p-Nitroantipyrin,



Zur Darstellung vermittelst Hydroxylamins (s. die Einleitung) versetzt man eine wäßrige Lösung des beschriebenen Jodmethylates mit der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins und so viel Natriumcarbonat, um die frei werdende Jod- und Chlorwasserstoffsäure zu binden. Beim Erwärmen scheidet sich dann unter Gasentwickelung das Nitroantipyrin als dunkles Öl ab, das mit Chloroform ausgeschüttelt und aus heißem Wasser unter Anwendung von Tierkohle umkrystallisiert wird.

Mit besserer Ausbeute wird das *p-Nitroantipyrin* jedoch erhalten unter Anwendung von Silberoxyd, indem man ganz so verfährt, wie bei der m-Verbindung angegeben ist.

0,1820 g gaben 0,3800 CO_2 und 0,0828 H_2O.
0,1596 g „ 24,6 ccm Stickgas bei 20° und 768 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	56,65	56,99
H	4,76	5,08
N	18,05	17,83

Das *p-Nitroantipyrin* krystallisiert aus Wasser in gelben Prismen, schmilzt bei 132° und verhält sich gegen Lösungsmittel und Reagenzien ganz ähnlich wie die m-Verbindung.

Salzsaures Salz, $C_{11}H_{11}N_3O_3,HCl$. Das beim Einleiten von Salzsäure in eine Chloroformlösung des Nitroantipyrins über dem Chloroform ausgeschiedene Öl erstarrt bald zu einer krystallinischen Masse, die aus Alkohol unter Zusatz von Äther umkrystallisiert wird.

0,3810 g gaben 0,2060 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	13,17	13,15

Das Salz bildet kleine weiße oder schwachgelbe Krystalle, schmilzt bei 191,5° und ist löslich in absolutem Alkohol, nicht in Äther. Von Wasser wird es sofort in seine Komponenten zerlegt.

Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{11}N_3O_3,HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Das Salz fällt aus alkoholisch-salzsaurer Lösung als gelbroter Niederschlag und wird aus heißem, salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisiert.

0,1516 g verloren bei 100° 0,0057 g Wasser.

0,2016 g hinterließen beim Glühen 0,0402 Pt.

	Ber.	Gef.
H_2O	3,95	3,76
Pt	19,80	19,94

Das Doppelsalz bildet große rote Krystalle und schmilzt unter Zersetzung, so daß ein bestimmter Schmelzpunkt sich nicht feststellen ließ.

Jodwasserstoffsaures Salz, $C_{11}H_{11}N_3O_3,HJ$. Bildet sich beim Einleiten von gasförmiger Jodwasserstoffsäure in eine absolut alkoholische Lösung des p-Nitroantipyrins und scheidet sich auf Zusatz von Äther in schönen gelben Krystallen aus.

0,1620 g gaben 0,1044 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	35,13	34,84

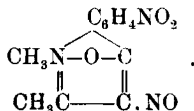
Das Salz schmilzt bei 163° unter Zersetzung und ist löslich in Alkohol und Wasser, von dem es nicht zersetzt wird.

Das *Pikrat*, $C_{11}H_{11}N_3O_3,C_6H_2(NO_2)_3OH$, wird wie die m-Verbindung erhalten und bildet große gelbe Krystalle, die bei 101° schmelzen.

0.3000 g gaben 47,4 ccm Stickgas bei 21° und 757 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	18,18	18,27

1-p-Nitro-4-nitrosoantipyrin,



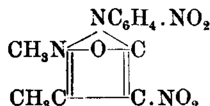
Diese Verbindung wird ganz wie in der m-Reihe angegeben dargestellt und scheidet sich aus der essigsauren Lösung auf vorsichtigen Zusatz von Wasser in kleinen grünen Krystallen ab. Sie läßt sich nur aus wasserfreiem reinem Aceton umkrystallisieren, indem man die Lösung in dieser Verbindung mit Petroläther versetzt. Das p-Nitronitrosoantipyrin scheidet sich dann als feines, grünes, krystallinisches Pulver in reinem Zustande aus.

0,1576 g gaben 29,0 ccm Stickgas bei 20° und 758 mm Druck.

	Ber	Gef.
N	21,42	21,58

Beim Erhitzen verliert die Nitrosoverbindung bei 176° ihre schöne grüne Farbe, wird gelblich, dann braun und schmilzt schließlich zwischen 188 und 189°. Sie ist in Wasser, Alkohol, Essigsäure nur sehr wenig löslich und läßt sich nicht daraus umkrystallisieren.

1-*p-4-Dinitroantipyrin*,



Durch Einwirkung von konz. Salpetersäure auf Antipyrin entsteht nach Knorr[1]) das 4-Nitroantipyrin,

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 2039 (1884); diese Annalen **238**, 214 (1887).

das weiße in Wasser schwer lösliche Nadeln bildet und bei 273° schmilzt. Läßt man dagegen auf das Antipyrin Salpeterschwefelsäure einwirken, so erhält man das äußerlich dem 4-Nitroantipyrin sehr ähnlich sehende 1-p-4-Dinitroantipyrin. Man verfährt in folgender Weise: 5 g Antipyrin werden in 50 g konz. Schwefelsäure gelöst, hierzu allmählich ein Gemisch von 5 g konz. Salpetersäure und 10 g konz. Schwefelsäure hinzugefügt und das Ganze 1/2 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Das rote Reaktionsgemisch wird in viel Wasser gegossen und das abgeschiedene hellgelbe Pulver zweimal aus Eisessig umkrystallisiert.

Man erhält so farblose Nadeln, die bei 276° schmelzen und in Wasser und in Alkohol nicht, in Eisessig mäßig leicht löslich sind. Die Analyse ergab, daß unzweifelhaft die Dinitroverbindung vorlag.

0,2312 g gaben 0,4012 CO_2 und 0,0750 H_2O.

0,2381 g „ 42,0 ccm Stickgas bei 19° und 753 mm Druck.

	Ber. für Mononitroantipyrin $C_{11}H_{11}N_3O_3$	Ber. für Dinitroantipyrin $C_{11}H_{10}N_4O_5$	Gef.
C	56,65	47,48	47,33
H	4,75	3,62	3,62
N	18,08	20,20	20,43

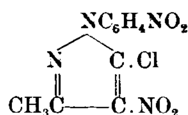
Man kann ferner das Dinitroantipyrin aus dem 1-p-Nitroantipyrin durch Einwirkung von Salpetersäure oder aus dem Dinitrophenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol durch Einwirkung von Dimethylsulfat erhalten. Nach der ersten Methode verfährt man wie bei der entsprechenden m-Verbindung angegeben und krystallisiert den abgeschiedenen roten Niederschlag aus heißem Eisessig um. Man erhält die Dinitroverbindung so in rein weißen Krystallen vom oben angegebenem Schmelzp. 276°.

0,2048 g gaben 35,25 ccm Stickgas bei 15° und 759 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	20,18	20,14

Das *1-p-4-Dinitroantipyrin* verhält sich im allgemeinen wie die m-Verbindung und bildet mit Säuren keine Salze mehr.

Nach der zweiten Methode stellt man zunächst das Dinitrophenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol

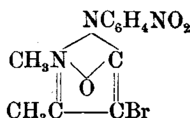


dar, indem man eine Lösung des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols in der 15 fachen Menge konz. Schwefelsäure mit der doppelten Gewichtsmenge rauchender Salpetersäure versetzt, längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und dann das Ganze in viel kaltes Wasser gießt. Das ausgeschiedene Dinitrophenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol ist nach dem Auswaschen und Trocknen ganz rein und kann unmittelbar weiter verwendet werden. Aus Toluol umkrystallisiert schmilzt es bei 181°. Zur Darstellung des Dinitroantipyrins wird das Dinitrochlorpyrazol mit einem reichlichen Überschuß von Dimethylsulfat 6 Stunden im Ölbad auf 115—120° erhitzt, das noch heiße Reaktionsprodukt in heißes Wasser gegossen und so lange gekocht, bis alles überschüssige Dimethylsulfat zerstört und völlige Lösung eingetreten ist. Sollte dieselbe etwas dunkel gefärbt sein, so kocht man sie längere Zeit mit Tierkohle, bis das Filtrat eine klare gelbe Farbe angenommen hat. Man übersättigt das saure Filtrat dann mit Sodalösung, wodurch das Dinitroantipyrin als rote Krystallmasse ausfällt, die durch Umkrystallisieren aus heißem Eisessig rein weiße Krystalle liefert, welche wie das auf andere Weise dargestellte Dinitroantipyrin den Schmelzpunkt 276° zeigen.

0,1984 g gaben 0,3286 CO_2 und 0,0672 H_2O.
0,1564 g „ 27,0 ccm Stickgas bei 19° u. 759 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	47,44	47,56
H	3,62	3,99
N	20,18	20,08

1-p-Nitro-4-bromantipyrin,



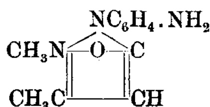
In der p-Reihe wurde diese Verbindung durch tropfenweisen Zusatz der berechneten Menge von Brom zu einer Chloroformlösung des Nitroantipyrins erhalten, wobei sich das Bromantipyrin als rotes Öl unter dem Chloroform abscheidet. Nach dem Verdunsten des Chloroforms auf dem Wasserbade übergießt man das hinterbleibende rote Öl mit Alkohol, worauf sich das Bromantipyrin in schönen gelben Krystallen abscheidet, die abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet werden.

0,2420 gaben 0,1440 AgBr.

	Ber.	Gef.
Br	25,61	25,31

Die Verbindung schmilzt bei 173° und löst sich in Alkohol und in verdünnten Säuren, schwer in Wasser, nicht in Äther.

1-p-Amidoantipyrin,



Diese, früher schon von den Höchster Farbwerken in anderer Weise dargestellte Verbindung wird durch Reduktion des p-Nitroantipyrins ganz wie die m-Verbindung erhalten. Sie wird aus der konz. Chloroformlösung durch Äther als weiße Krystallmasse abgeschieden und mehrmals aus Chloroform und Äther umkrystallisiert.

0,1384 g gaben 24,4 ccm Stickgas bei 20° und 764 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	20,73	20,65

Das p-Amidoantipyrin krystallisiert bei weitem besser als die m-Verbindung und schmilzt bei 210°. Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther und Petroläther. Die Lösungen färben

sich an der Luft und am Licht leicht rötlich. Die Base kondensiert sich ebenso wie die m-Verbindung nicht mit Aldehyden, bildet aber leicht gut krystallisierende Säurederivate.

Salzsaures Salz, $C_{11}H_{13}N_3O,2HCl$, wird erhalten, indem man in eine absolut alkoholische Lösung der Base trockne Salzsäure einleitet und diese Lösung mit Petroläther versetzt. Das in kleinen weißen Krystallen abgeschiedene Salz muß nach dem Trocknen sogleich analysiert werden, da es sehr schnell Salzsäure verliert.

0,1270 g gaben 0,1296 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	25,67	25,24

Das Salz schmilzt unter Zersetzung bei 220°.

1-p-Acetylamidoantipyrin, $C_5H_7ON.NC_6H_4.NH.COCH_3$. Die Acetylierung des Amidoantipyrins wird ganz ähnlich wie in der m-Reihe ausgeführt, indem man die Base mit etwas mehr als der berechneten Menge Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade erwärmt und die erhaltene Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Äther versetzt. Die abgeschiedene weiße Krystallmasse wird aus heißem Wasser umkrystallisiert.

0,2130 g gaben 31,8 ccm Stickgas bei 20° und 756 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	17,18	17,30

Das *p-Acetylamidoantipyrin* ist im Gegensatz zu der m-Verbindung wasserfrei und bildet feine weiße Nadeln, die bei 221° schmelzen. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, schwerer in Alkohol und unlöslich in Äther.

1-p-Acetylamido-4-nitrosoantipyrin, $NO.C_5H_6ON.NC_6H_4NHCOCH_3$. Versetzt man eine Eisessiglösung des p-Acetylamidoantipyrins mit der berechneten Menge Kaliumnitrit in wäßriger Lösung unter Kühlung, so färbt sich die Lösung intensiv grün und beim Verdünnen mit Wasser und Reiben der Seitenwände des Gefäßes mit einem Glasstab scheidet sich die Nitrosoverbindung in

kleinen grünen Krystallen aus, die mit kaltem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen werden. Analysenrein erhält man den Körper am besten durch Lösen in heißem Aceton und Versetzen der Lösung mit Petroläther.

0,1352 g gaben 24,0 ccm Stickgas bei 21° und 757 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	20,47	20,53

Das *1-p-Acetylamidonitrosoantipyrin* bildet hellgrüne kleine Nadeln, die bei 235° eine hellgraue Farbe annehmen und bei 237° unter Verpuffen schmelzen. Sie ist im Gegensatz zum 1-p-Nitro-4-nitrosoantipyrin viel beständiger, indem sie sich unzersetzt in heißem Wasser und in Eisessig löst und sich auch unverändert aus diesen Lösungen abscheidet.

1-p-Acetylamido-4-bromantipyrin, $Br.C_5H_6ON.NC_6H_4NH.COCH_3$. Die Verbindung wird in ganz ähnlicher Weise wie das p-Nitro-4-bromantipyrin in Chloroformlösung aus den Komponenten gewonnen und aus Alkohol umkrystallisiert.

0,2988 g gaben 0,1728 AgBr.

	Ber.	Gef.
Br	24,66	24,61

Es bildet kleine weiße Krystalle, schmilzt bei 240° und ist löslich in Wasser und in Alkohol.

1-p-Benzoylamidoantipyrin, $C_5H_7ON.NC_6H_4NHCOC_6H_5$. Diese Verbindung wird erhalten, wenn man eine wäßrige Lösung des Amidoantipyrins mit der berechneten Menge Benzoylchlorid und Natronlauge schüttelt, die unter Erwärmung abgeschiedene weiße Krystallmasse abfiltriert, mit Wasser, Alkohol und Äther wäscht und in heißem Eisessig löst. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich dann das Benzoylamidoantipyrin in kleinen weißen Krystallen aus.

0,1540 g gaben 18,4 ccm Stickgas bei 21° und 757 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	13,76	13,83

Die Verbindung schmilzt bei 261° und ist nur löslich in Eisessig. Auch die entsprechende *Nitrosover-*

bindung läßt sich ganz entsprechend der Acetylverbindung erhalten. Sie scheidet sich aus der Lösung in Eisessig auf Zusatz von Äther als hellgrünes, mikrokrystallinisches Pulver aus und schmilzt bei 214°.

0,1740 g gaben 25,2 ccm Stickgas bei 20° und 759 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{16}N_4O_3$	Gef.
N	16,70	16,85

Auch das entsprechende *Benzoylamido-4-bromantipyrin* wurde dargestellt. Es bildet weiße Krystalle und schmilzt bei 237°.

0,1028 g gaben 0,0504 AgBr.

	Ber. für $C_{18}H_{16}N_3O_2Br$	Gef.
Br	20,70	20,86

p-Benzolsulfamidoantipyrin, $C_5H_7ON.NC_6H_4NH.SO_2C_6H_5$. Die Verbindung bildet sich leicht durch Erwärmen einer alkoholischen Lösung des p-Amidoantipyrins mit der berechneten Menge Benzolsulfochlorid auf dem Wasserbade und wird durch Zusatz von Wasser aus der Lösung abgeschieden. Ganz rein erhält man sie durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol.

0,3360 g gaben 34,2 ccm Stickgas bei 19° und 773 mm Druck.
0,2617 g „ 0,1695 $BaSO_4$.

	Ber.	Gef.
N	12,26	12,10
S	9,33	8,89

Die Verbindung bildet große weiße Krystalle, schmilzt bei 251° und ist löslich in Alkohol, nicht in Wasser und in Äther.

Auch das Benzolsulfamidoantipyrin bildet eine *Nitrosoverbindung* die ein hellgrünes Pulver darstellt, bei 211° unter Zersetzung schmilzt und in keinem Lösungsmittel unzersetzt löslich ist.

0,2010 g gaben 25,2 ccm Stickgas bei 15° und 757 mm Druck.

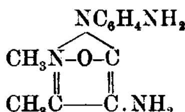
	Ber. für $C_{17}H_{16}N_4O_4S$	Gef.
N	15,08	14,80

Die entsprechende *4-Bromverbindung* bildet feine weiße Nadeln und schmilzt bei 235°.

0,2320 g gaben 0,1060 AgBr.

	Ber. für $C_{17}H_{16}N_3O_3Br$	Gef.
Br	18,94	19,00

1-p-4-Diamidoantipyrin,



Man erhält diese Verbindung ebenso wie das m-1-4-Diamidoantipyrin durch Reduktion des Dinitroantipyrins mit Zinn und Salzsäure und Ausschütteln der Base mit Chloroform. Aus der konz. Lösung wird sie durch Petroläther krystallinisch abgeschieden.

0,1542 g gaben 34,0 ccm Stickgas bei 21° und 763 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	25,72	25,70

Das *Diamidoantipyrin* bildet verfilzte Nadeln, schmilzt bei 279° und ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, nicht in Äther. Es ist eine stark basische Substanz und bildet Salze, die zwei Äquivalente Säure enthalten.

Die *p-Diacetylverbindung*, $CH_3CO.NH.C_5H_6ON.NC_6H_4NHCOCH_3$, welche wie die Acetylverbindung des 1-Monoamidoantipyrins aus dem Diamidoantipyrin und Essigsäureanhydrid dargestellt und durch Äther abgeschieden wird, bildet aus Alkohol umkrystallisiert schöne weiße Nadeln, schmilzt bei 291° und ist löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

0,1934 g gaben 31,0 ccm Stickgas bei 19° und 762 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	18,57	18,78

Das *p-Diacetylamidoantipyrin* ergab sich nach Versuchen von Hrn. Prof. Kobert[1]) zwar als unschädlich für den menschlichen Organismus, es setzt aber nach

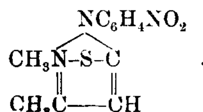
---

[1]) Für die Ausführung dieser Versuche sage ich Hrn. Prof. Kobert sowie der Firma Bayer & Co. meinen besten Dank. Weitere Einzelheiten siehe die Dissertation des Hrn. Boie.

Versuchen, die von den Farbwerken Bayer & Co. angestellt wurden, die Temperatur bei Fieberkranken nicht merklich herab.

2) 1-p-Nitrophenyl-2,3-dimethyl-2,5-thiopyrazolon und dessen Derivate.

1-p-Nitrothiopyrin,



Zur Darstellung dieses Thiopyrins wurde das oben beschriebene Jodmethylat des p-Nitrophenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols in heißem Wasser gelöst und unter Umschwenken eine konz. wäßrige Lösung von neutralem Natriumsulfid langsam hinzugefügt. Das Nitrothiopyrin scheidet sich sofort in roten Krystallen ab, die abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen werden. Zur Reinigung wird die Verbindung aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert.

0,2192 g gaben 31,2 ccm Stickgas bei 16° und 759 mm Druck.
0,2002 g „ 0,1808 $BaSO_4$.

	Ber.	Gef.
N	16,89	16,85
S	12,86	12,40

Das *1-p-Nitrothiopyrin* bildet schöne rote, leicht verfilzte Krystalle, schmilzt bei 241° und ist schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Chloroform, leicht in Eisessig. Es ist eine schwache Base.

Das *salzsaure Salz* wird erhalten, indem man eine absolut-alkoholische Lösung des Nitrothiopyrins mit trocknem Salzsäuregas sättigt und die gelbe Lösung mit Äther versetzt, der ebenfalls mit Salzsäuregas gesättigt ist. Das Salz scheidet sich dann beim Reiben mit dem Glasstab allmählich krystallinisch ab und wird mit Äther gewaschen.

I. 0,2968 g gaben 0,1438 AgCl.
II. 0,2244 g „ 0,1102 AgCl.

	Ber.	Gef. I	Gef. II
Cl	12,41	11,98	12,14

Das Salz bildet kleine gelbe Krystalle, die leicht Salzsäure verlieren und dann eine rote Farbe, die des freien p-Nitrothiopyrins, annehmen. Es schmilzt unscharf bei 175° und ist löslich in absolutem Alkohol, nicht in Äther. Von Wasser wird es sofort unter Zersetzung rot gefärbt.

1-p-Nitrothiopyrintrioxyd, $C_{11}H_{11}(NO_2)N_2SO_3$, bildet, wie die m-Verbindung erhalten, gelbe Krystalle, zersetzt sich erst oberhalb 370° und zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie das m-Nitrothiopyrintrioxyd.

0,2116 g gaben 0,1680 $BaSO_4$.

	Ber.	Gef.
S	10,78	10,95

Das *Jodmethylat*, $C_{11}H_{11}N_3O_2S, CH_3J$, wird in alkoholischer Lösung ebenfalls wie die m-Verbindung dargestellt und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Es bildet schöne rotgelbe Krystalle, die bei 196° schmelzen.

0,4028 g gaben 0,2410 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	32,45	32,34

Das beim Erhitzen dieser Verbindung unter vermindertem Druck unter Abspaltung von Jodmethyl entstehende

p-Nitropseudothiopyrin, $C_{10}H_8N_3O_2 . SCH_3$, bildet schwach gelbe, sehr leichte Nadeln, schmilzt bei 139° und ergab sich als identisch mit der früher von Michaelis und Besson[1]) durch Nitrieren des Pseudothiopyrins erhaltenen Verbindung.

0,1566 g gaben 22,4 ccm Stickgas bei 13° und 761 mm Druck.
0,1246 g „ 0,1158 $BaSO_4$.

	Ber.	Gef.
N	16,90	17,09
S	12,86	12,76

[1]) Diese Annalen 331, 232 (1904).

Das *salzsaure Salz*, $C_{11}H_{11}N_3O_2S, HCl$, scheidet sich aus der Lösung des Pseudothiopyrins in alkolischer Salzsäure auf Zusatz von Ligroin aus und bildet weiße Krystalle, die durch Wasser in ihre Komponenten zerfallen und bei 85° schmelzen. Bei 118° entweicht sämtliche Salzsäure, indem der Rückstand erstarrt und erst bei 139°, dem Schmelzpunkt des Nitropseudothiopyrins, wieder schmilzt.

Das *p-Nitro-4-brompseudothiopyrin*, $C_{10}H_7BrN_3O_2S.CH_3$, in Chloroformlösung durch Zusatz der entsprechenden Menge Brom erhalten, krystallisiert in kleinen schwachgelben Prismen und schmilzt bei 120°.

0,3166 g gaben 0,1820 AgBr.

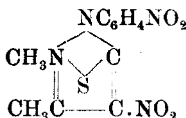
	Ber.	Gef.
Br	24,37	24,46

Das *Sulfon des p-Nitropseudothiopyrins*, $C_{10}H_8N_3O_2SO_2CH_3$, durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhalten, bildet weiße verfilzte Krystalle, schmilzt bei 154° und löst sich leicht in Alkohol, schwer in heißem Wasser.

0,1376 g gaben 16,8 ccm Stickgas bei 13° und 778 mm Druck.
0,1136 g „ 0,0990 $BaSO_4$.

	Ber.	Gef.
N	14,97	14,92
S	11,40	11,76

1-p-4-Dinitrothiopyrin,



Zur Darstellung desselben wurde ähnlich wie nach der zweiten Methode zur Darstellung des Dinitroantipyrins verfahren, indem das dort beschriebene Dinitrophenyl-5-chlorpyrazol mit Dimethylsulfat erhitzt wurde. Die wäßrige Lösung des erhaltenen Anlagerungsproduktes wurde nach dem Erkalten mit Soda neutralisiert und mit wäßrigem Kaliumsulfhydrat bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Der dabei lebhaft entweichende

Schwefelwasserstoff übt keine reduzierende Wirkung auf die Nitrogruppen aus. Das sich allmählich in gelben Krystallen abscheidende Dinitrothiopyrin wird abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus heißem Eisessig umkrystallisiert.

0,1626 g gaben 26,4 ccm Stickgas bei 10° und 740 mm Druck.
0,1490 g „ 0,1178 $BaSO_4$.

	Ber.	Gef.
N	19,08	19,07
S	10,89	10,85

Das *Dinitrothiopyrin* bildet kanariengelbe Krystalle, schmilzt bei 240° und ist schwer löslich in Eisessig, nur spurenweise in Alkohol, Äther und Wasser. Es besitzt keine basischen Eigenschaften mehr.

Jodmethylat, $C_{11}H_{10}(NO_2)_2N_2S, CH_3J$, bildet sich noch durch längeres Kochen des Dinitrothiopyrins mit Alkohol und Jodmethyl im Überschuß, bis vollkommene Lösung eingetreten und die gelbe Farbe verschwunden ist. Man destilliert dann den Alkohol und das überschüssige Jodmethyl ab, löst das zurückbleibende Jodmethylat, eine braune ölige Masse, in Alkohol, kocht längere Zeit mit Tierkohle und versetzt mit einem Überschuß von Äther, wodurch das Jodmethylat krystallinisch gefällt wird.

0,2908 g gaben 0,1556 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	29,10	28,92

Die Verbindung bildet kanariengelbe Krystalle, schmilzt bei 154—155° und ist leicht löslich in Wasser und Alkohol.

1-p-4-Dinitropseudothiopyrin, $C_{10}H_7(NO_2)_2N_2.SCH_3$, wird wie die Mononitroverbindung durch Erhitzen des Jodmethylates erhalten und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

0,1482 g gaben 24,2 ccm Stickgas bei 13° und 745 mm Druck.
0,1856 g „ 0,1456 $BaSO_4$.

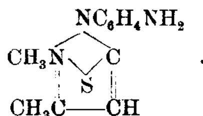
Die Verbindung bildet kleine weiße verfilzte Krystalle, schmilzt bei 123° und ist leicht löslich in Alkohol und Äther, nicht in Wasser. Das durch Oxydation mit

Kaliumpermanganat in Eisessiglösung erhaltene *Sulfon*, $C_{10}H_7(NO_2)_2N_2SO_2CH_3$, bildet weiße Krystalle und schmilzt bei 177°. Der Schwefel ist darin so fest gebunden, daß er nur nach der Methode von **Liebig** durch Schmelzen mit Salpeter und Kalihydrat bestimmt werden kann.

0,1766 g gaben 0,1330 $BaSO_4$.
0,1334 g „ 19,8 ccm Stickgas bei 14° und 749 mm Druck.

	Ber.	Gef.
S	9,82	10,22
N	17,21	17,40

1-p-Amidothiopyrin,



Die Base wird wie die m-Verbindung aus der entsprechenden Nitroverbindung erhalten und mit heißem Chloroform der alkalischen Lösung entzogen. Sie muß wiederholt aus heißem Wasser umkrystallisiert werden, da der Schmelzpunkt auch durch geringe Verunreinigungen erheblich herabgesetzt wird.

0,1840 g gaben 29,2 ccm Stickgas bei 10° und 755 mm Druck.
0,3708 g „ 0,4058 $BaSO_4$.

	Ber.	Gef.
N	19,19	19,02
S	14,61	15,02

Das *p-Amidothiopyrin* bildet weiße Krystalle, schmilzt bei 255—256° und ist löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, nicht in Äther.

Das *salzsaure Salz*, $C_{11}H_{13}N_3S, 2HCl$, wird aus der Lösung der Base in alkoholischer Salzsäure durch Benzol abgeschieden und bildet kleine weiße Krystalle, die sehr leicht Salzsäure verlieren.

I. 0,1478 g gaben 0,1406 AgCl.
II. 0,1960 g „ 0,1894 AgCl.

	Ber.	Gef. I	Gef. II
Cl	24,27	23,52	3,89

p-Acetylamidothiopyrin, $C_5H_7SN . NC_6H_4NH . COCH_3$, wird wie die Acetylverbindung des Amidoantipyrins erhalten und krystallisiert aus Wasser in feinen schneeweißen Nadeln. Es schmilzt bei 271° und ist löslich in heißem Wasser und in Alkohol.

0,2592 g gaben 35,4 ccm Stickgas bei 14° und 755 mm Druck.

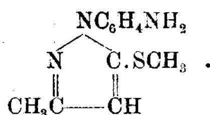
	Ber.	Gef.
N	16,12	16,10

p-Benzoylamidothiopyrin, $C_5H_7SN . NC_6H_4NHCOC_6H_5$, nach der Schotten-Baumannschen Methode durch Schütteln der Amidoverbindung mit Benzoylchlorid und Alkali erhalten, bildet weiße Krystalle, die bei 265° schmelzen und in Eisessig und Alkohol löslich, in Wasser unlöslich sind.

0,1014 g gaben 10,8 ccm Stickgas bei 12° und 766 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	13,06	12,86

p-Amidopseudothiopyrin,



Versetzt man eine Lösung des p-Nitropseudothiopyrins in konz. Salzsäure mit etwas mehr als der berechneten Menge Zinn, so scheidet sich das salzsaure p-Amidopseudothiopyrin, das unlöslich in konz. Salzsäure ist, allmählich aus. Es wird abfiltriert, mit konz. Salzsäure gewaschen, in Wasser gelöst und mit Natronlauge zerlegt, wodurch die freie Base ausfällt, die aus heißem Wasser umkrystallisiert wird.

0,2522 g gaben 42,8 ccm Stickgas bei 15° und 729 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	19,19	19,29

Das *Amidopseudothiopyrin* krystallisiert in kleinen weißen, glänzenden Blättchen, schmilzt bei 132° und ist schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol.

Das *salzsaure Salz*, $C_{11}H_{13}N_3S, 2HCl$, bildet sich wie oben angegeben und wird durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Äther gereinigt.

0,1172 g gaben 0,1140 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	24,27	24,05

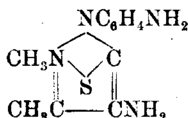
Das Salz krystallisiert in weißen Blättchen, schmilzt bei 221° und ist an der Luft, sowie gegen Wasser beständig.

Die *Acetylverbindung*, $C_4H_4N_2 \lt^{SCH_3}_{C_6H_4NHCOCH_3}$, vermittelst Essigsäureanhydrid erhalten, krystallisiert aus heißem Wasser in glänzenden Schuppen und schmilzt bei 137°.

0,1772 g gaben 42,2 ccm Stickgas bei 12° und 757 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	16,12	16,29

1-p-4-Diamidothiopyrin,



Die Verbindung wird entsprechend dem Diamidoantipyrin dargestellt und aus heißem absolutem Alkohol unter Zusatz von Petroläther umkrystallisiert. Sie enthält 1 Mol. H_2O, das sehr fest gehalten ist und erst bei längerem Erhitzen auf 110—120° entweicht.

I. 0,1668 g verloren bei 110—120° 0,0120 H_2O.
0,1614 g gaben 30 ccm Stickgas bei 14° und 759 mm Druck.
II. 0,1062 g „ 20,2 „ „ „ 12° „ 741 mm „

	Ber. für	Gef.	
	$C_{11}H_{14}N_4S + H_2O$	I	II
H_2O	7,14	7,19	—
N	22,25	22,10	22,21

Das *Diamidothiopyrin* bildet schwach gelb gefärbte Krystalle, die an der Luft und am Licht eine dunklere

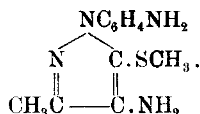
Farbe annehmen, schmilzt bei 207° und ist löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, nicht in Äther. Die Lösungen färben sich an der Luft leicht rötlich.

Auch eine *Diacetylverbindung* $C_4H_6SN\langle{}^{C_6H_4NHCOCH_3}_{NH(COCH_3)}$ läßt sich noch erhalten und krystallisiert aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Petroläther in kleinen schneeweißen Nadeln, die bei 273° schmelzen und leicht löslich in Wasser und Alkohol sind.

0,1560 g gaben 23,0 ccm Stickgas bei 12° und 757 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	17,64	17,59

1-p-4-Diamidopseudothiopyrin



Man erhält diese Base ganz wie die isomere Verbindung durch Reduktion des Dinitropseudothiopyrins mit Zinn und Salzsäure, Zusatz von Alkali zu der erhaltenen Lösung und Ausschütteln mit Chloroform. Sie enthält, aus heißem Wasser umkrystallisiert, 1 Mol. H_2O.

0,1516 g verloren bei 110° 0,0110 H_2O.
0,1538 g gaben 29,0 ccm Stickgas bei 8° und 734 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{14}N_4S + H_2O$	Gef.
H_2O	7,14	7,26
N	22,25	22,13

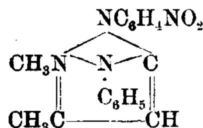
Das *Diamidopseudothiopyrin* krystallisiert in langen weißen Nadeln, die sich an der Luft leicht rötlich färben, schmilzt bei 115° und ist löslich in Wasser und in Alkohol, nicht in Äther. Die *Diacetylverbindung* schmilzt bei 235°.

0,1180 g gaben 17,4 ccm Stickgas bei 9° und 737 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	17,64	17,31

3) 1-p-Nitrophenyl-2,3-dimethyl-5-anilopyrazol und Derivate.

1-p-Nitroanilopyrin,



Zur Darstellung dieser Verbindung geht man am besten von dem Sulfatmethylat des 1-p-Nitrophenylchlorpyrazols aus, indem man folgendermaßen verfährt.

Das p-Nitrophenylchlorpyrazol wird mit der berechneten Menge (1 Molgew.) reinem Dimethylsulfat auf dem Sandbade so lange erhitzt, bis die geschmolzene Masse lebhaft zu schäumen beginnt und eine Probe sich in Wasser klar löst. Ist die Reaktion vollendet, so versetzt man das abgekühlte Reaktionsprodukt mit einem bedeutenden Überschuß von frisch destilliertem Anilin und erhitzt das Gemisch 5 Stunden im Ölbad auf 125—130°. Man löst dann die Masse in Salzsäure, versetzt mit Natronlauge im Überschuß und treibt das abgeschiedene überschüssige Anilin mit Wasserdampf über. Das als körnige dunkelrote Masse hinterbleibende Anilopyrin wird abgesaugt und aus einer Mischung von Chloroform und Alkohol umkrystallisiert.

0,2052 g gaben 31,2 ccm Stickgas bei 12° und 765 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	18,22	18,33

Das *1-p-Nitroanilopyrin* bildet sehr schöne, dunkelrote Krystalle, schmilzt bei 168° und ist leicht löslich in Chloroform, Äther, schwerer in Alkohol, nicht in Wasser, leicht in verdünnten Säuren.

Jodwasserstoffsaures Salz, $C_{17}H_{16}(NO_2).N_3, HJ$. Das Salz fällt aus einer Lösung des Nitroanilopyrins in Salzsäure als bald erstarrendes Öl auf Zusatz von Jodkalium aus und wird aus heißem Wasser umkrystallisiert.

0,2406 g gaben 0,1302 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	29,11	29,25

Es bildet rote Krystalle, schmilzt bei 192° und ist leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser.

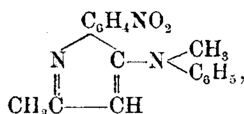
Jodmethylat, $C_{17}H_{16}(NO_2)N_3, CH_3J$, wird durch längeres Erhitzen des Nitroanilopyrins mit einem Überschuß von Jodmethyl unter Zusatz von Alkohol auf dem Wasserbade erhalten und mit Äther abgeschieden.

0,1340 g gaben 0,0700 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	28,20	28,24

Es bildet kanariengelbe Krystalle, schmilzt bei 182° und ist leicht löslich in Alkohol und Chloroform. Durch Erhitzen dieses Jodmethylates im luftverdünnten Raume auf 200° spaltet sich leicht Jodmethyl ab, indem das

1-p-Nitropseudoanilopyrin,



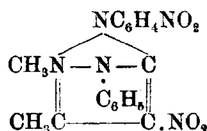
hinterbleibt, das durch Umkrystallisieren aus heißem absolutem Alhohol rein erhalten wird.

0,2096 g gaben 31,8 ccm Stickgas bei 15° und 772 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	18,22	18,27

Es bildet schöne lange gelbe Nadeln, schmilzt bei 100° und ist leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

1-p-4-Dinitroanilopyrin,



Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man das Dinitrophenylchlorpyrazol mit einem bedeutenden Überschuß von reinem Dimethylsulfat 6 Stunden im Ölbad

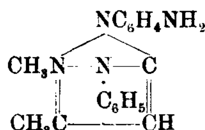
auf 115—120° und fügt nach dem Erkalten Äther hinzu. Beim Reiben mit einem Glasstab scheidet sich dann das gebildete Sulfatmethylat als weißes krystallinisches Pulver aus, das abgesaugt und mit Äther gewaschen wird. Dieses wird nun mit einem Überschuß von Anilin im Ölbad 4 Stunden auf 130° erhitzt. Dem Reaktionsprodukt kann man mit verdünnter Salzsäure das überschüssige Anilin entziehen und so das Dinitroanilopyrin isolieren, das durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig in reinem Zustande erhalten wird.

0,1768 g gaben 25,5 ccm Stickgas bei 11° und 762 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	19,87	20,11

Das *Dinitroanilopyrin* bildet rein gelbe Blättchen, schmilzt bei 192° und löst sich in Eisessig, Chloroform, konz. Salzsäure, wenig in Alkohol, nicht in Wasser.

1-p-Amidoanilopyrin,



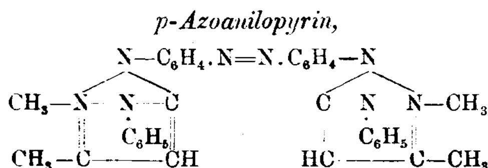
Die Reduktion des p-Nitroanilopyrins wird ganz wie die des p-Nitroantipyrins ausgeführt und die Base auch der alkoholischen Flüssigkeit mit Chloroform entzogen. Aus dieser Lösung wird das Amidoanilopyrin durch Petroläther gefällt und durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzol rein erhalten.

0,1120 g gaben 19,0 ccm Stickgas bei 13° und 749 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	20,18	19,96

Das *p-Amidoanilopyrin* bildet ein weißes krystallinisches Pulver, schmilzt bei 175° und ist leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Benzol, schwer in Wasser, leicht in verdünnten Säuren. Es reduziert Silberlösung zu metallischem Silber.

p-Azoanilopyrin,



Durch Reduktion mit Aluminiumamalgam wird das p-Nitroanilopyrin leicht zu der Azoverbindung reduziert. Man löst zu diesem Zwecke das Nitroanilopyrin in Alkohol, dem man etwas Chloroform zugesetzt hat, und fügt einen reichlichen Überschuß frisch bereiteten Aluminiumamalgams hinzu. Nach Zusatz von einigen Kubikzentimetern Wasser erhitzt man auf dem Wasserbade zehn Minuten lang und filtriert von dem gebildeten Aluminiumhydroxyd ab. Nach dem Verjagen des Chloroforms krystallisiert dann aus der alkoholischen Lösung das Azoanilopyrin, das durch Umkrystallisieren aus einer Mischung von Alkohol und Chloroform gereinigt wird

0,0924 g gaben 15,2 ccm Stickstoff bei 12° und 774 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	20,33	20,02

Das *Azoanilopyrin* bildet schöne dunkelrote Krystalle, schmilzt bei 224° und gibt bei stärkerem Erhitzen einen gelben Dampf. Es ist leicht löslich in Chloroform und verdünnten Säuren, schwer in Alkohol, sehr schwer in Äther und Benzol. Fällt man die Verbindung aus der sauren Lösung mit Alkali, so kann sie durch Äther ausgeschüttelt werden. Die beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibende Verbindung ist dann aber wieder schwer löslich in Äther.

Über die Sulfonierung des Benzols;

von *Robert Behrend* und *Martin Mertelsmann.*

Mitteilung aus dem organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Hannover.]

(Eingelaufen am 25. November 1910.)

Den Anlaß zu der vorliegenden Untersuchung gaben vergebliche Versuche, nach den in der Literatur veröffentlichten Vorschriften Benzol-p-disulfonsäure darzustellen. Heinzelmann[1]) erhielt die Säure durch Erhitzen von Benzol mit rauchender Schwefelsäure zuweilen in geringer Menge neben Benzol-m-disulfonsäure und wenig Monosulfonsäure.

Egli[2]) leitete Benzoldämpfe in konzentrierte, auf 240° erhitzte Schwefelsäure. Das Kalisalz des Produktes gab zwar in der Kalischmelze nur Resorcin, bei der Umwandelung in das Dinitril und Verseifung aber ein Gemisch von Terephthalsäure und Isophthalsäure, in welchem die zuerst genannte überwog. Egli schloß daraus, daß vorwiegend Benzol-p-disulfonsäure entstanden wäre.

Körner und Monselise[3]) sulfonierten Benzol mit rauchender Schwefelsäure bei 200—245°. Es gelang ihnen, die in verhältnismäßig geringer Menge neben viel Benzol-m-disulfonsäure gebildete Parasäure durch mechanische Auslese der Krystalle des Kalisalzes zu isolieren und durch Überführung in das Chlorid und Amid zu kennzeichnen. Die Ausbeute an Parasäure nahm bei längerem Erhitzen und höherer Temperatur etwas zu.

Wie sich im Verlaufe dieser Arbeit herausstellte, kann man die Säuren viel einfacher in Gestalt der Natronsalze trennen. Das Natronsalz der Parasäure ist in einer konzentrierten Lösung des Salzes der Metasäure fast un-

---

[1]) Diese Annalen 188, 159 (1877).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 8, 817 (1875).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 9, 583 (1876).

löslich, fällt also beim Eindampfen einer Lösung des Gemisches zuerst aus. Zur vollständigen Trennung und gleichzeitigen Identifizierung stellt man alsdann aus den einzelnen Fraktionen die Chloride dar. Diese scheiden sich aus Ligroin in großen, leicht auszulesenden Krystallen ab.

Eine Anzahl von Versuchen, nach den Vorschriften der genannten Autoren die Benzol-p-disulfonsäure zu gewinnen, blieben, wie gesagt, erfolglos. Auch bei sorgfältigster Aufarbeitung aller Fraktionen wurde nur das Chlorid der Metasäure aufgefunden. Da auch schon frühere Forscher zu einander widersprechenden Ergebnissen gekommen waren[1]), blieb die Ursache des verschiedenartigen Verlaufes der Reaktion aufzuklären. Man konnte zunächst an katalytische Beeinflussung des Vorganges durch Verunreinigungen der verwendeten Reagenzien denken, und zwar fiel der Verdacht in erster Linie auf die Schwefelsäure, da namentlich die rauchende Säure heute in reinerer Form in den Handel kommt, als zur Zeit jener älteren Arbeiten, und bei unseren Versuchen *reine* konz. Schwefelsäure verwendet war, während Egli über die Qualität seiner Säure nichts angibt. Als Verunreinigungen der Säure kamen vor allem Arsen, Blei und Eisen in Betracht und deshalb wurde zunächst ein orientierender Versuch angestellt, Benzol nach der Methode von Egli mittelst reiner konz. Schwefelsäure, der geringe Mengen von Eisenvitriol, arseniger Säure, Chlorblei und Quecksilber zugesetzt waren, zu sulfonieren. Der Zusatz des Quecksilbers erfolgte in Anbetracht der bekannten Wirkung dieses Metalls bei der Sulfonierung des Anthrachinons.[2]) Bei einfacheren Benzolderivaten, Toluol, Benzoesäure, Anilin und α-Naphthol konnte aller-

---

[1]) Vgl. V. Meyer und Michler, Ber. d. d. chem. Ges. 8, 673 (1875).

[2]) Iljinsky, Ber. d. d. chem. Ges. 36, 4141 (1903). — Schmidt, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 66 (1904).

dings Holdermann[1]) keinen Einfluß des Quecksilbers nachweisen, während Dimroth[2]), der unter anderen Bedingungen arbeitete, zu teilweise abweichenden Ergebnissen kam. Da die Sulfonierung des Benzols bei Gegenwart der genannten Stoffe nun in der Tat erhebliche Mengen von Benzol-p-disulfonsäure ergab, wurden exaktere Versuche, zunächst mit Quecksilber, angestellt, und es zeigte sich, daß damit ein brauchbarer Katalysator gefunden war.

Sulfonierung des Benzols durch reine konz. Schwefelsäure.

Die Dämpfe von 90 g siedendem Benzol wurden in 175 ccm reine, konz. Schwefelsäure geleitet, welche in einer Retorte auf 240—250° erhitzt war. Höhere Temperatur ist zu vermeiden, da sonst Verkohlung eintritt. Das nicht absorbierte Benzol wurde kondensiert und in den Dampfentwickelungskolben zurückgebracht, bis etwa 70 g von der Säure aufgenommen waren. Die Sulfonsäuren wurden in bekannter Weise als Kalksalze von der Schwefelsäure getrennt und in die Kalisalze verwandelt. Diese wurden durch Einengen der Lösung in drei Fraktionen abgeschieden, die einzeln in die Sulfonchloride übergeführt wurden. Beim Umkrystallisieren aus Ligroin wurde nur das bei 60° schmelzende Chlorid der Metasäure gefunden.

Bei einem Kontrollversuche wurde allerdings die Bildung von p-Disulfonchlorid beobachtet, doch betrug dessen Menge noch nicht 1 Proz. der Gesamtausbeute.

Von 25 g Benzol wurden in $1^1/_4$ Stunden 19 g durch 55 ccm Schwefelsäure absorbiert. Die Sulfonsäuren wurden diesmal in die Natronsalze übergeführt, und diese in vier Fraktionen abgeschieden. Zur Umwandlung in die Sulfonchloride wurden die bei 150° getrockneten Fraktionen einzeln mit $1^1/_2$—2 Tln. Phosphorpentachlorid innig gemischt und eine Stunde lang im siedenden Wasserbade erhitzt; das Produkt wurde in die zehnfache Menge Eis-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1250 (1906).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2411 (1907).

wasser gegossen und mindestens 3 Stunden unter öfterem Umschütteln damit stehen gelassen. Das als fester Kuchen abgeschiedene Chlorid wurde entweder durch Aufnehmen in Äther und Verdunsten der über Natriumsulfat getrockneten Lösung, oder bei den späteren Versuchen durch Abfiltrieren, Waschen mit Wasser und Trocknen im Vakuumexsiccator isoliert. Das Rohprodukt wurde durch Umkrystallisieren aus der zehnfachen Menge heißen Ligroins gereinigt, die Mutterlaugen wurden bis auf den letzten Tropfen verarbeitet. Da das Chlorid der Metasäure in großen bei 61° schmelzenden Prismen, das der Parasäure in Form kleiner Nadeln vom Schmelzp. 138 bis 139° anschoß, ließ sich schon am Aussehen erkennen, welche Verbindung vorlag, und durch Auslesen der Krystalle eine ziemlich vollständige Trennung erreichen. Bei den ersten Versuchen diente zum Umkrystallisieren käufliches Ligroin; dabei ergaben sich stets erhebliche Verluste durch Bildung dunkelbrauner, dickflüssiger, in Wasser unlöslicher Produkte von stechendem Geruch, deren Entstehung bei den späteren Versuchen durch Verwendung von über Natrium destilliertem Ligroin vermieden werden konnte. Andere Lösungsmittel, wie Äther, Benzol, Chloroform, Petroläther oder Schwefelkohlenstoff, erwiesen sich als ungeeignet, da die Krystalle nicht hinreichend schön ausgebildet waren, um eine Trennung der Chloride zu ermöglichen.

Die Ergebnisse des Versuches sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Fraktion	$C_6H_4(SO_3Na)_2$	$C_6H_4(SO_2Cl)_2$ Roh	Proz. d. theor. Ausbeute	Reines Parachlorid	Reines Metachlorid
I	12,1 g	8,6 g	72,9	0,2 g	4,2 g
II	11,8	8,2	71,3	0,0	5,3
III	16,4	12,8	80,1	0,0	7,2
IV	13,4	9,3	71.2	0,0	6,4
Summe	53,7 g	38,9 g	74,3	0,2 g	23,1 g

Der Anteil des Parachlorids an der Gesamtausbeute betrug also nur 0,87 Proz.

Möglicherweise waren auch bei dem ersten Versuche geringe Mengen von Benzol-p-disulfonsäure entstanden, die sich nur deshalb der Beobachtung entzogen haben, weil sich das Kalisalz der Parasäure wohl nicht wie das Natronsalz so gut wie ausschließlich in der ersten Fraktion findet.

Sulfonierung des Benzols durch reine konz. Schwefelsäure bei Gegenwart von Quecksilber.

Der Versuch wurde genau wie der vorige angeordnet, nur wurde der Schwefelsäure 1 g = 1 Proz. Quecksilber zugesetzt. Aus 25 g Benzol wurden erhalten:

Fraktion	$C_6H_4(SO_3Na)_2$	$C_6H_4(SO_2Cl)_2$ Roh	Proz. d. theor. Ausbeute	Reines Parachlorid	Reines Metachlorid
I	8,7 g	6,7 g	79,0	4,9 g	0,0 g
II	7,3	6,4	90,2	3,0	0,2
III	17,9	16,0	91,7	0,4	8,6
IV	23,4	14,0	61,4	0,0	7,2
Summe	57,3 g	43,1 g	77,2	8,3 g	16,0 g

Die Ausbeute an Parachlorid, 8,3 g, betrug also jetzt 34,1 Proz. der Gesamtmenge der reinen Chloride, 24,3 g.

Die Wirkung des Katalysators konnte nun auf verschiedene Weise gedeutet werden. Entweder trat die zweite Sulfongruppe bei Gegenwart von Quecksilber von vornherein teilweise in die Parastellung, oder es bildete sich zunächst, ebenso wie bei Abwesenheit des Metalls die nach den bekannten Substitutionsregelmäßigkeiten zu erwartende Metadisulfonsäure, um dann nachträglich in die Paraverbindung überzugehen.[1]) In

[1]) Eine derartige Wanderung von Sulfon- oder Carboxylgruppen wäre keineswegs überraschend; man braucht nur an die Umwandlung von Ortho- in Para-Phenolsulfonsäure oder von Salicylsäure in Paraoxybenzoesäure zu denken.

diesem Falle konnte bei längerem Erhitzen vollständige Umwandlung in die Paradisulfonsäure erfolgen, oder die Reaktion konnte umkehrbar sein und zu einem Gleichgewicht zwischen beiden Säuren führen. Der Versuch entschied zugunsten der letzten Möglichkeit.

Zunächt ergab sich, daß bei längerem Erhitzen die Ausbeute an Parasäure nicht erhöht wird. Bei einem im übrigen genau wie der vorige angestellten Versuche wurde nach der Absorption des Benzols, welche wieder etwa $1^1/_4$ Stunden in Anspruch nahm, noch 12 Stunden auf 240—250° erhitzt. Erhalten wurden:

Fraktion	$C_6H_4(SO_3Na)_2$	$C_6H_4(SO_2Cl)_2$ Roh	Proz. d. ber. Menge	Reines Parachlorid	Reines Metachlorid
I	5,8 g	4,5 g	79,6	4,2 g	0,0 g
II	5,5	4,7	87,7	4,0	0,3
III	5,1	3,9	78,5	2,2	1,4
IV	13,5	9,6	73,0	0,0	8,0
V	21,0	16,2	79,2	0,0	14,4
Summe	50,9 g	38,9 g	78,4	10,4 g	24,1 g

Die 10,4 g Parachlorid machen 30,8 Proz. der insgesamt erhaltenen 34,5 g reiner Chloride aus; abgesehen davon, daß die Ausbeute an reinen Chloriden infolge der Verwendung von gereinigtem Ligroin zum Umkrystallisieren größer geworden war, stimmte das Ergebnis des Versuches mit dem des vorhergehenden trotz längeren Erhitzens überein. Wenn demnach überhaupt eine nachträgliche Umlagerung der Meta- in die Parasäure eintrat, mußte die Reaktion umkehrbar sein, und zwar mußte das Gleichgewicht schon nach kurzem Erhitzen erreicht werden. Die folgenden Versuche zeigen, daß dem in der Tat so ist.

Umlagerung der Benzol-m-disulfonsäure in Paradisulfonsäure.

5 g reines Benzol-m-disulfonchlorid (Schmelzp. 61°) wurden mit Wasser gekocht, und die klare Lösung vor-

sichtig über freier Flamme bis zur völligen Vertreibung von Wasser und Salzsäure erhitzt. Die zurückgebliebene Sulfonsäure wurde mit 10 ccm reiner konz. Schwefelsäure und 0,2 g Quecksilber $3^1/_2$ Stunden auf 240—250° erwärmt. Die weitere Verarbeitung geschah wie bei den früheren Versuchen. Die Ergebnisse von zwei Parallelversuchen finden sich in der folgenden Zusammenstellung;

Fraktion	$C_6H_4(SO_3Na)_2$	$C_6H_4(SO_2Cl)_2$ Roh	Proz. der ber. Ausbeute	Reines Parachlorid	Reines Metachlorid
A. I	1,11 g	0,91 g	84,1	0,89 g	0,00 g
II	1,51	1,16	78,8	0,37	0,74
III	0,92	0,72	80,3	0,0	0,70
IV	1,48	1,31	90,8	0,0	1,28
Summe	5,02 g	4,10 g	83,8	1,26 g	2,72 g
B. I	1,64	1,32 g	82,6	1,14 g	0,16 g
II	1,32	0,94	73,1	0,0	0,91
III	2,05	1,61	80,6	0,0	1,56
Summe	5,01 g	3,87 g	79,3	1,14 g	2,63 g

Aus je 5 g reinem Metadisulfonchlorid waren also erhalten:

	Paradisulfonchlorid	Metadisulfonchlorid
A.	1,26 g = 31,5 Proz.	2,72 g = 68,5 Proz.
B.	1,14 g = 30,2 Proz	2,63 g = 69,8 Proz.
Mittel	1,20 g = 30,8 Proz.	2,68 g = 69,2 Proz.

Die Umwandlung findet auch ohne Katalysator statt, jedoch ungleich langsamer. Bei einem dritten ohne Zusatz von Quecksilber ausgeführten Versuche wurden im ganzen 4,98 g Natronsalz erhalten. Die erste Fraktion von 0,72 g gab 0,12 g Parachlorid und 0,46 g Metachlorid. Da hier schon die erste Fraktion ganz vorwiegend aus Metasäure bestand, konnten die folgenden Fraktionen als frei von Parasäure angesehen werden. Nach den übereinstimmenden Ergebnissen der vorhergehenden Versuche entsprechen 5 g Natronsalz im Mittel

3,85 g reinem Chlorid; davon machen die 0,12 g Parachlorid nur 3,1 Proz. aus.

Umlagerung der Benzol-p-disulfonsäure in Metadisulfonsäure.

Die aus 5 g reinem Benzol-p-disulfonchlorid, Schmelzpunkt 138—139°, dargestellte Säure wurde genau wie die Metasäure $3^1/_2$ Stunden mit Schwefelsäure und Quecksilber erhitzt. Zwei Parallelversuche ergaben folgendes:

Fraktion	$C_6H_4(SO_3Na)_2$	$C_6H_4(SO_2Cl)_2$ Roh	Proz. der ber. Ausbeute	Reines	
				Parachlorid	Metachlorid
A. I	1,49 g	1,28 g	88,2	1,26 g	0,0 g
II	1,72	1,40	83,5	0,13	1,23
III	1,76	1,36	79,3	0,0	1,32
Summe	4,97 g	4,04 g	83,4	1,39 g	2,55 g
B. I	1,16 g	0,89 g	78,7	0,86 g	0,0 g
II	1,69	1,19	72,3	0,48	0,65
III	2,[illegible]6	1,54	76,7	0,0	1,46
Summe	4,91 g	3,62 g	75,7	1,34 g	2,11 g

Aus je 5 g Parachlorid wurden also erhalten:

A. 1,39 g = 35,3 Proz. Parachlorid u. 2,55 g = 64,7 Proz. Metachlorid.
B. 1,34 g = 38,8 Proz. „ „ 2,11 g = 61,2 Proz. „

Mittel 1,37 g = 37,0 Proz. Parachlorid u. 2,33 g = 63,0 Proz. Metachlorid.

Die sämtlichen Versuche, welche innerhalb der durch die rohe analytische Methode gegebenen Fehlergrenzen ganz gut übereinstimmende Werte ergaben, zeigen also, daß beim Erhitzen von Benzol-m- und -p-disulfonsäure mit Schwefelsäure und Quecksilber auf 250° von beiden Seiten her ein Gleichgewicht erreicht wird, bei welchem im Mittel 33,9 Proz. Para- und 66,1 Proz. Metasäure vorhanden sind. Bei Abwesenheit von Quecksilber geht die Umwandlung ebenfalls, aber viel langsamer vor sich.

Sulfonierung des Benzols bei Gegenwart von Eisen.

Von weiteren Katalysatoren wurde bisher nur das Eisen erprobt, welches sich gleichfalls als wirksam er-

wies, wenngleich in viel geringerem Maße als Quecksilber.

18 g Benzol wurden wie bei den früheren Versuchen durch Einleiten der Dämpfe in erhitzte Schwefelsäure, welcher dieses Mal 1 Proz. Eisenvitriol zugesetzt war, sulfoniert. Aus der ersten Fraktion der Natronsalze, 6,5 g, wurden 4,8 g Para- und 1,1 g Meta-Disulfonchlorid gewonnen; die zweite Fraktion lieferte nur Metachlorid. Die Gesamtausbeute an Natronsalz betrug 58,9, welche nach den Ergebnissen der früheren Versuche rund 46,2 reines Chlorid geliefert haben würden. Die erhaltenen 4,8 g Parachlorid entsprechen 10,4 Proz. dieser Menge, während bei der Sulfonierung ohne Katalysator 0,9 Proz. und bei Gegenwart von Quecksilber 34,1 Proz. gewonnen wurden.

Löslichkeit der Natronsalze der Benzol-m- und Benzol-p-disulfonsäure.

Die Trennung der Meta- und Paradisulfonsäure des Benzols wurde, wie die beschriebenen Versuche zeigen, dadurch sehr erleichtert, daß sich die Parasäure ausschließlich in den ersten Fraktionen der Natronsalze findet. Dieser günstige Umstand ist dadurch bedingt, daß das Natronsalz dieser Säure etwa um die Hälfte mehr Wasser zur Lösung braucht, als das der Metasäure, und daß es in einer konzentrierten Lösung des metadisulfonsauren Natrons nahezu unlöslich ist. Eine orientierende Löslichkeitsbestimmung ergab folgendes.

Die verwendeten Salze wurden aus Fraktionen, die nur einheitliches Chlorid ergeben hatten, durch nochmaliges Umkrystallisieren dargestellt. Zur Analyse wurden sie bei 120° getrocknet.

I. 0,1914 g metadisulfonsaures Natron gaben 0,0967 Na_2SO_4.
II. 0,2625 g paradisulfonsanres Natron gaben 0,1340 Na_2SO_4.

	Ber. für $C_6H_4S_2O_6Na_2$	Gef. I	Gef. II
Na	16,33	16,38	16,55

Je 10 g der Salze wurden mit 10 ccm Wasser 4 Stunden bei einer Zimmertemperatur von 27,5° ge-

schüttelt. Nach dem Absitzen wurden etwa 5 ccm der Lösungen abpipettiert, verdampft, und der Rückstand bei 120° getrocknet.

5,8141 g der Lösung des paradisulfonsauren Natrons hinterließen 1,7709 g; mithin lösen 4,0432 g Wasser 1,7709 g oder 100 g Wasser 44 g wasserfreies Salz.

6,4565 g der Lösung des metadisulfonsauren Natrons hinterließen 2,6552 g; mithin lösen 3,8013 g Wasser 2,6552 g oder 100 g Wasser 70 g wasserfreies Salz.

12,0 g wasserfreies benzol-m-disulfonsaures Natron und 3,0 g wasserfreies benzol-p-disulfonsaures Natron wurden in 25 ccm heißen Wassers gelöst. Das in der Kälte ausgeschiedene Salzgemisch wurde scharf abgesaugt und getrocknet. Seine Menge betrug 3,1 g. Durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid wurden daraus 2,34 g = 77;6 Proz. der berechneten Menge an Sulfonchloriden gewonnen, welche durch Umkrystallisieren aus Ligroin in 1,88 g reines Parachlorid und 0,14 g Metachlorid zerlegt werden konnten. Da die Gesamtausbeute an reinen Chloriden aus 3,1 g Natronsalz 2,02 g betrug, entsprechen die 1,88 g Parachlorid 2,89 g Natronsalz der Parasäure; d. h. das Salz hatte sich aus der zu etwa $^2/_3$ gesättigten Lösung des benzol-m-disulfonsauren Natrons fast völlig wieder abgeschieden.

Sulfonierung des benzol-m- und p-disulfonsauren Natrons.

Da die freie Metadisulfonsäure beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Quecksilber etwa zum dritten Teil in die Parasäure übergeht, erscheint eine, abgesehen von den unvermeidlichen Verlusten, vollständige Überführung des Benzols in die Parasäure möglich. Man müßte das zunächst entstehende Gemisch der Sulfonsäuren in Gestalt der Natronsalze trennen, die Metasäure aus dem Salze freimachen, teilweise umlagern und so fort bis zum praktisch völligen Verbrauche. Da aber die Darstellung der freien Metasäure aus dem Salze recht umständlich ist, wurde versucht, das Natronsalz, das ja durch Schwefelsäure zerlegt wird, für die Umwandlung

durch Erhitzen mit Schwefelsäure und Quecksilber zu verwenden. Der Versuch ergab aber das überraschende Resultat, daß dabei die *1,3,5-Benzoltrisulfonsäure* entsteht, während die freien Disulfonsäuren unter gleichen Umständen nicht weiter sulfoniert werden. Auch das benzol-p-disulfonsaure Natron geht bei derselben Behandlung in 1,3,5-Benzoltrisulfonsäure über, und zwar vollzieht sich in beiden Fällen die Umwandlung auch bei Abwesenheit von Quecksilber. Das ist um so auffälliger, als bei der freien Paradisulfonsäure die Verschiebung der Sulfongruppen aus der Stellung 1,4 in 1,3 während der in Betracht kommenden Zeit in erheblichem Maße nur bei Gegenwart von Quecksilber eintritt. Es folgt daraus, daß der Vorgang auch durch Natronsalze katalytisch beschleunigt wird.

5 g reines metadisulfonsaures Natron wurden mit 5 ccm reiner konz. Schwefelsäure und 0,2 g Quecksilber $3^1/_2$ Stunden auf 240—250° erhitzt. Aus der eingeengten Lösung der Natronsalze der entstandenen Sulfonsäuren schieden sich wohlausgebildete Krystalle ab, während die Natronsalze der Disulfonsäuren stets einen undeutlich krystallisierten Brei bildeten. Das aus dem Natronsalze hergestellte Sulfonchlorid schmolz in rohem Zustande bei 176—181°, aus Chloroform (Ligroin erwies sich als ungeeignet) umkrystallisiert, bei 184°. Das ist aber der Schmelzpunkt des 1,3,5-Benzoltrisulfonchlorids.

Durch Kochen mit konz. Ammoniakwasser wurde das 1,3,5-Benzoltrisulfonamid erhalten. Das Rohprodukt schmolz bei 305—312°. Jackson und Wing[1]) geben 310—315° an. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser wurde ein reines Produkt erhalten, welches bei 346—347° unter Zersetzung schmolz.

Die Analyse des bei 120° getrockneten Natronsalzes zeigte gleichfalls, daß Benzoltrisulfonsäure vorlag.

0,1841 g gaben 0,1012 Na_2SO_4; entsprechend 17,82 Proz. Na.
Berechnet für $C_6H_3S_3O_9Na_3$: 17,99 Proz.

[1]) Am. chem. Journ. 9, 339 (1887).

5 g benzol-m-disulfonsaures Natron wurden wie beim vorigen Versuche, aber ohne Zusatz von Quecksilber behandelt. Das Natronsalz der Sulfonsäure wurde in drei Fraktionen von 1,52, 2,81 und 1,44, zusammen 5,77 g abgeschieden. Da alle Fraktionen das Aussehen des benzoltrisulfonsauren Natrons zeigten, wurde eine Durchschnittsprobe von 1,5 g in das Chlorid verwandelt. Die Ausbeute an Benzoltrisulfonchlorid vom Schmelzp. 183 bis 184° betrug 0,84 g, oder 57,6 Proz. der berechneten Menge.

5 g benzol-p-disulfonsaures Natron wurden ebenso wie das Salz der Metasäure ohne Zusatz von Quecksilber verarbeitet. Insgesamt wurden 5,21 g benzoltrisulfonsaures Natron gewonnen.

Fraktion I. 1,48 g gab 0,92 Benzoltrisulfonchlorid vom Schmelzp. 183—184°, d. i. 63,9 Proz. der ber. Ausbeute
„ II. 1,80 g gab 1,18 Benzoltrisulfonchlorid vom Schmelzp. 182—184°, d. i. 67,4 Proz. der ber. Ausbeute
„ III. 1,93 g gab 1,09 Benzoltrisulfonchlorid vom Schmelzp. 182—184°, d. i. 58,1 Proz. der ber. Ausbeute

Sulfonierung des Benzols bei Gegenwart von Alkalisulfat.

Benzoltrisulfosäure ist bisher nur mit Hilfe von Vitriolöl bei sehr hohen Temperaturen dargestellt worden.

Senhofer[1]) erhitzte Benzol mit Vitriolöl und Phosphorpentoxyd 5—6 Stunden auf 280—290°.

Jackson und Wing[2]) erhitzten benzol-m-disulfonsaures Kali mit Vitriolöl über freier Flamme, bis keine Schwefelsäure mehr entwich.

Nun werden aber die Benzoldisulfonsäuren bei Gegenwart von Natriumsulfat schon durch konz. Schwefelsäure bei 250° in die Trisulfonsäure verwandelt, und es erschien daher möglich, die Trisulfonsäure auch aus Benzol direkt unter ähnlichen Bedingungen darzustellen. Es entstand dabei jedoch nur Metadisulfonsäure.

Die Dämpfe von 25 g siedendem Benzol wurden in ein auf 240—250° erhitztes Gemisch von 110 ccm konz.

[1]) Diese Annalen **174**, 243 (1874).

[2]) Am. chem. Journ. **9**, 329 (1887).

Schwefelsäure und 37 g Natriumsulfat geleitet. Nach $1^1/_2$ Stunden waren 18 g absorbiert. Die Ausbeute an Natriumsalz betrug 56,2 g. 10 g des Salzes gaben 7,8 g Benzol-m-disulfonchlorid vom Schmelzp. 59—61°; d. i. 80,2 Proz. der berechneten Menge.

Offenbar wird durch das Wasser, welches bei der Einführung der ersten Sulfongruppen frei wird, die Säure zu stark verdünnt, um eine weitere Sulfonierung zu bewirken. Diese gelingt jedoch, wenn auch nur teilweise, wenn man statt Natriumsulfat Kaliumpyrosulfat zugibt.

Von einer Lösung von 32,6 g Kaliumpyrosulfat in 55 ccm konz. Schwefelsäure wurden bei 240—250° die Dämpfe von 9 g Benzol aufgenommen. Das Gemisch der Kali- und Natronsalze der Sulfonsäuren wurden in drei Fraktionen von 9,6, 7,4 und 12,1 g, im ganzen 29,1 g, zerlegt.

5 g der ersten Fraktion gaben 3,7 g Benzoltrisulfonchlorid (Schmelzp. 181—183°, nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform 184°), entsprechend 76 Proz. der berechneten Menge.

5 g der zweiten Fraktion gaben 3,8 g Sulfonchlorid, welches bei 54—60° schmolz, also ganz vorwiegend aus Benzol-m-disulfonchlorid bestand; ebenso wurden aus 5 g der letzten Fraktion 4,1 g Chlorid vom Schmelzpunkt 51—59° gewonnen.

Nach annähernder Schätzung war also 1 Tl. Trisulfonsäure auf 3 Tle. Metadisulfonsäure entstanden.

Voraussichtlich wird sich die vollständige Überführung des Benzols unter den angegebenen Bedingungen ermöglichen lassen, wenn man die zur Bindung des entstehenden Wassers nötige Menge Schwefelsäureanhydrid zusetzt.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Beim Sulfonieren von Benzol durch reine konz. Schwefelsäure bei 240—250° entsteht fast nur Metadisulfonsäure; daneben treten kleine Mengen der Para-

disulfonsäure auf, bei $1^1/_2$ stündigem Erhitzen bis zu 1 Proz. der Gesamtmenge.

Wird der Schwefelsäure eine geringe Menge Quecksilber zugesetzt, so entstehen Meta- und Paradisulfonsäure im Verhältnis 2:1. Zusatz von Eisenvitriol wirkt ähnlich, nur weit schwächer, bei $1^1/_2$ stündigem Erhitzen wurden etwa 10 Proz. der Gesamtausbeute an Parasäure erhalten.

Benzol-m- und -p-disulfonsäure lassen sich in Gestalt ihrer Natronsalze leicht trennen, da das Salz der Parasäure in einer konzentrierten Lösung des Salzes der Metasäure so gut wie unlöslich ist.

Freie Benzol-m- und -p-disulfonsäure gehen beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und wenig Quecksilber als Katalysator auf 240—250° bis zur Erreichung eines Gleichgewichts ineinander über, welches bei rund 1 Tl. Parasäure auf 2 Tle. Metasäure liegt.

Bei Abwesenheit von Quecksilber findet die Umwandlung gleichfalls, aber äußerst langsam statt.

Sowohl benzol-m- als auch -p-disulfonsaures Natron geben, mit reiner konz. Schwefelsäure auf 240—250° erhitzt, 1,3,5-Benzoltrisulfonsäure.

Benzol wird durch konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Kaliumpyrosulfat schon bei 240—250° teilweise in Benzoltrisulfonsäure übergeführt.

Über die Cellobiose und die Acetolyse der Cellulose;

von *Wilhelm Schliemann.*

[Mitteilung aus dem technisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Hannover.]

(Eingelaufen am 19. November 1910.)

Die Cellobiose, die zuerst von Skraup und König[1]) dargestellte Diglucose aus Cellulose, ist von Wichtigkeit sowohl für die Chemie der Zuckerarten wie für die Erforschung des immer noch wenig geklärten Celluloseproblems. Die nachstehend beschriebenen, auf Veranlassung von Hrn. Geheimrat Professor Dr. H. Ost unternommenen Untersuchungen sollen zu ihrer Kenntnis beitragen.[2])

Darstellung der Cellobiose.

Das zunächst zu gewinnende Cellobioseacetat kann durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure auf Cellulose — Filtrierpapier oder Watte — bei erhöhter Temperatur nach Skraup und König oder Maquenne und Goodwin[3]) hergestellt werden. Die letztere Vorschrift gibt bei glatterem Verlauf gleichmäßigere Ausbeute und reinere Acetate, beide führen weniger als 20 Proz. der angewandten Cellulose in das Cellobioseacetat über.

Obgleich das Essigsäureanhydrid in sehr erheblichem Überschuß angewandt wird, läßt sich ohne völlige Änderung des Reaktionsverlaufes kaum $^1/_3$ desselben durch Eisessig ersetzen. Auch entsteht ein völlig verändertes Produkt, wenn man die beim Mischen des

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1115 (1901); Monatshefte für Chemie **22**, 1011 (1901).

[2]) Bezüglich Einzelheiten und Literatur vgl. Dissertation Hannover 1910.

[3]) Bull. Soc. chim. [3] **31**, 854 (1904).

Essigsäureanhydrids und der Schwefelsäure entstehende Wärme nicht durch Wasserkühlung ableitet.[1]) Ich fand den Grund dieser zunächst auffallenden Erscheinung in der beim Erwärmen der Mischung eintretenden, besonders von Stillich[2]) untersuchten Bildung von Sulfoessigsäure $COOH-CH_2-SO_3H$, die die Acetolyse d. h. die Acetylierung und Hydrolyse der Cellulosemolekel weniger zu beschleunigen vermag als die bei niederer Temperatur zunächst entstehende Acetylschwefelsäure $CH_3-CO-O-SO_3H$.

Aus dem Acetat wird die Cellobiose durch Verseifen mit alkoholischem Kali gewonnen. Da die völlige Trennung von den entstehenden Alkalisalzen nur durch häufiges Krystallisieren möglich ist, wurde an aschefreiem Produkt nur etwa 50 Proz. der berechneten Ausbeute erhalten.

Das rein weiße Endprodukt hat bei 100^0 getrocknet die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$, hält aber bei gewöhnlicher Temperatur auch im Vakuum kleine Mengen hygroskopischen Wassers hartnäckig fest, was Skraup und König seinerzeit zu der Formel $C_{12}H_{22}O_{11} + {}^1/_4 H_2O$ führte.

Das optische Drehungsvermögen.

Die Messung des optischen Drehungsvermögens erfolgte im ungereinigten Natriumlicht mittelst eines Polaristrobometers nach Landolt-Lippich und einer von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geprüften Beobachtungsröhre von 400 mm Länge. Der Zucker wurde stets vakuumtrocken angewandt, gleichzeitig wurde in besonderen Proben Asche und Wasser bestimmt.

Um die Einheitlichkeit der Untersuchungssubstanz zu zeigen, wurden zwei größere Portionen derselben, die zu verschiedenen Zeiten hergestellt waren, aus so viel

---

[1]) Vgl. von Hardt-Stremayr, Monatshefte f. Chem. **28**, 63 (1907).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 1241 (1905) und Journ. für prakt. Chem. **73**, 538 u. **74**, 51 (1906).

Wasser krystallisiert, daß etwa die Hälfte des Zuckers in fester Form gewonnen wurde (Produkt 1a und 2a). Die Filtrate wurden dann mit viel Alkohol gefällt. (Produkt 1b und 2b). Obgleich die Ablesungen durch schwache Färbung und Trübung der Lösungen etwas beeinträchtigt wurden, weichen die nachstehenden Werte doch nicht allzuweit vom Mittel + 34,70° ab.

Präparat	p	d_4^{20}	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$	
1a	9,9085	1,03792	+ 14,36°		+ 34,91°
1b	9,9435	1,03811	+ 14,305°		+ 34,65
2a	9,8206	1,03771	+ 14,16°		+ 34,74
2b	9,7825	1,03779	+ 13,965°	+ 34,39°	+ 34,51
	9,5781	1,03702	+ 13,76°	+ 34,63	

Zur weiteren Kontrolle stellte ich Cellobiose aus einem durch achtmaliges Krystallisieren gereinigten Acetat her. Auch bei diesem fand ich:

p = 2,5614, d_4^{20} = 1,00830, α_D^{20} = + 3,585°, $[\alpha]_D^{20}$ = + 34,70°.

Um die Abhängigkeit der Drehung von der Konzentration der Lösung zu bestimmen, wurden die bisher benutzten Präparate nochmals unter Zusatz von Blutkohle umkrystallisiert und zu folgenden Bestimmungen verwandt:

Präparat	p	d_4^{20}	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$
1	1,6693	1,00472	2,34°	34,88°
2	2,2752	1,00712	3,19	34,80
3	5,0875	1,01835	7,18	34,65
4	7,0431	1,02602	9,96	34,46
5	7,7698	1,02907	11,09	34,68
6	9,6656	1,03698	13,935°	34,76
7	9,7337	1,03724	14,07°	34,84
8	10,2566	1,03951	14,78°	34,66
9	12,8749	1,05019	18,61°	34,41
10	14,8291	1,05880	21,695°	34,54
11	17,1272	1,06834	25,31°	34,58

Bei Konzentrationen von 20 Proz. waren die Ablesungen zu unsicher, da die Lösungen schon große Neigung zum Krystallisieren hatten.

Die Tabelle zeigt, daß $[\alpha]_D^{20}$ für 2—17 prozentige

Lösungen praktisch konstant ist. Als Mittelwert ergibt sich $+34{,}66^0$, oder unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Hauptfehler durch Verdunstung von Wasser entstehen, wodurch der Wert für $[\alpha]_D$ erhöht wird, vielleicht richtiger

$$[\alpha]_D^{20} \text{ für Cellobiose } = + 34{,}6^0.$$

Im Gegensatz zu allen anderen Zuckern außer der Xylose nimmt der Drehungswinkel α von Cellobioselösungen mit steigender Temperatur zwar wenig, aber doch merklich zu. Die folgende Tabelle enthält die Ablesungen:

Nr. der vorhergehenden Tabelle	p	t	d	α_D	$[\alpha]_D$
6	9,6656	15°	1,03804	13,935°	34,72°
		20	1,03698	13,935	34,76
7	9,7337	20	1,03724	14,07°	34,84
		30	1,03407	14,115°	35,06
8	10,2566	15	1,04066	14,76°	34,57
		20	1,03951	14,78°	34,66
		30	1,03636	14,835°	34,89
10	14,8291	20	1,05880	21,695	34,54
		30	1,05551	21,755	34,75

Der Winkel α_D nimmt für t^0 Temperatursteigerung zu um $\alpha_D . \varkappa . t$, die spezifische Drehung $[\alpha]_D$ um $[\alpha] . \varkappa_1 . t$, wobei $\varkappa_1$ infolge der gleichzeitigen Änderung des spezifischen Gewichts einen größeren Wert hat als $\varkappa$. Aus den gegebenen Zahlen berechnet sich in guter Übereinstimmung $\varkappa = 0{,}0003$ und $\varkappa_1 = 0{,}0006$. Für $[\alpha]_D^{20} = + 34{,}6^0$ ist also die Änderung für 1^0 Temperatursteigerung $= + 34{,}6 . 0{,}0006 = + 0{,}02^0$. Bei schneller Änderung der Temperatur stellt sich der neue Drehungswinkel nur allmählich ein.

Die Cellobiose zeigt Halbrotation, wie schon Skraup und König fanden.

Es wurde auch eine Tabelle berechnet, die die Abhängigkeit des spez. Gewichtes der Cellobioselösungen von der Konzentration zeigte. Die erhaltenen Werte

weichen aber so wenig von den durch Plato[1]) für Rohrzuckerlösungen gefundenen ab ($d_4^{20} = 1{,}065$ z. B. entspricht 16,32 g Cellobiose bzw. 16,36 g Rohrzucker in 100 g Lösung), daß es genügen wird, im Bedarfsfalle auf jene vortrefflichen Messungen zurückzugreifen.

Das Reduktionsvermögen.

Um das Reduktionsvermögen der Cellobiose in einer für quantitative Bestimmungen brauchbaren Form festzulegen, wurden zunächst Versuche mit der (neuen) Kupferkaliumcarbonatlösung nach Ost[2]) angestellt. Bei 10 Minuten Kochdauer schieden ab:

250 mg Cellobiose: 415,2; 414,8; 414,0; 413,8; 412,2; 411,8; im Mittel 413,6 mg Cu.
200 mg Cellobiose: 347,0; 346,0; 344,4; 344,3; im Mittel 345,4 mg Cu.
100 mg Cellobiose: 179,0; 178,0; 176,2; im Mitel 177,7 mg Cu.
50 mg Cellobiose: 90,8; 89,8; 88,6; 88,6; 87,4; 86,8; im Mittel 88,7 mg Cu.

Die recht erheblichen Schwankungen in den abgeschiedenen Kupfermengen lassen die Methode zur Bestimmung der Cellobiose wenig geeignet erscheinen, wie denn die Kupferkaliumcarbonatlösung überhaupt mit manchen Zuckerarten nur allmählich reagiert. Übereinstimmend mit den Befunden Osts beim Milchzucker[3]) ist auch das Reduktionsvermögen der Cellobiose bei 30 Minuten langem Kochen mit Kupferkaliumcarbonatlösung erheblich stärker. 200 mg Cellobiose schieden 365,0 und 372,0 mg Cu ab.

Demgegenüber erhält man mit Fehlingscher Lösung nach den von Wein[4]) für Maltose gegebenen Vorschriften recht gleichmäßige Werte. Auch ist die Reduktion nach

---

[1]) Wissenschaftliche Abhandlungen der Normal-Eichungskommision Heft 2, Tafel 4, S. 153.

[2]) Chem.-Ztg. **19**, 1784 u. 1829 (1895).

[3]) Fresenius' Zeitschr. f. analyt Chem. **29**, 655 (1890).

[4]) Tabellen zur quantitativen Bestimmung der Zuckerarten von Dr. E Wein, Stuttgart 1888.

Ablauf der vorgeschriebenen 4 Minuten Kochdauer beendigt. Es entsprachen:

200 mg Cellobiose: 286,6; 286,6; 286,2; 286,2; 286,0; 285,6; im Mittel 286,2 mg Cu.
80 mg Cellobiose: 117,8 und 117,4; im Mittel 117,6 mg Cu.
50 mg Cellobiose: 76,6; 76,2; 76,0; 75,8; im Mittel 76,1 mg Cu.

Die Reduktionsfaktoren, die angeben, wieviel Gewichtsteile Kupfer ein Teil Zucker ausfällt, berechnen sich wie folgt:

bei mg Zucker	mit Kupferkaliumcarbonat		nach Fehling	
	für Cellobiose	für Maltose	für Cellobiose	für Maltose
250	1,65	1,68	—	—
200	1,73	1,74	1,43	1,13
100	1,78	1,76	—	—
80	—	—	1,47	1,16
50	1,78	1,71	1,52	1,17

Nach beiden Methoden nehmen die ermittelten Werte mit steigender Verdünnung für Cellobiose stärker zu als für Maltose.

Das Phenylosazon.

Das auf dem üblichen Wege erhaltene, mehrfach aus heißem Wasser oder Alkohol umkrystallisierte Osazon schmilzt beim raschen Erhitzen bei 208—210°, also sehr nahe den auch für das Maltosazon und das Glucosazon angegebenen Schmelzpunkten.

0,3130 g gaben 28,9 ccm Stickgas bei 15° und 771 mm Druck.

	Ber. für $C_{24}H_{32}N_4O_9$	Gef.
N	10,77	10,93

Zur Bestimmung des Drehungsvermögens löste ich das Osazon in absolutem Alkohol[1]). Die nachstehenden Lösungen dreier verschiedener Präparate ließen im Auer- wie im Natriumlicht noch scharfe Ablesungen im 400 mm-Rohr zu:

[1]) Vgl. Ost, Chem.-Ztg. 19, 1503 (1895).

Nr.	δ	α_{Auer}	$[\alpha]_{Auer}$	α_D	$[\alpha]_D$
1	0,284	– 0,15°	– 13,2°	– 0,18	– 15,8
2	0,634	– 0,37	– 14,6	– 0,44	– 17,4
3	0,600	– 0,40	– 16,7	– 0,46	– 19,1

Die Mittelwerte sind etwa – 15° im Auer- und – 17,5° im Natriumlicht.

Das Octacetat vom Schmelzpunkt 222°.

Das bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure auf Cellulose erhaltene Cellobioseacetat läßt sich auch bei Einwirkung derselben Reagenzien[1]) oder von Essigsäureanhydrid und etwas geschmolzenem Chlorzink auf Cellobiose gewinnen. Es hat den Schmelzpunkt 221½—222° unkorr.

Als Drehungsvermögen in Chloroformlösung ergab sich:

1. Achtmal aus Alkohol krystallisiertes Acetat aus Cellulose.

p	d_4^{20}	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$
2,084	1,473	+ 5,09	+ 41,45
2,413	1,472	+ 5,86	+ 41,25
5,697	1,468	+ 13,82	+ 41,31

2. Acetat aus Cellobiose, zweimal aus Benzol, zweimal aus Alkohol krystallisiert.

0,564	1,470	+ 1,38	+ 41,6
2,842	1,472	+ 7,01	+ 41,9

Die schwankenden spezifischen Gewichte sind auf die Verwendung verschiedener Chloroformsorten zurückzuführen. Als Mittelwert des Drehungsvermögens dürfte etwa + 41½ anzunehmen sein, während Geinsperger[2]) bei einem Versuch + 43,64° fand.

Ferner wurde noch die Löslichkeit des Acetates in einigen Lösungsmitteln bestimmt. Die folgende Tabelle gibt die erhaltenen Mittelwerte und ferner unter Quotient die Angabe, wieviel mal mehr Acetat das Lösungsmittel beim Sieden zu lösen vermag als bei 20°.

[1]) Maquenne und Goodwin, a. a. O.

[2]) Monatshefte f. Chem. **26**, 1415 (1905).

Lösungsmittel	100 g Lösungsmittel lösen bei 20°	beim Siedep.	Quotient
Alkohol von 99,7 Gew.-Proz.	5,6 mg	1,18 g	210
„ „ 94,8 „	—	1,85	—
„ „ 85,0 „	18,0	3,94	219
„ „ 75,0 „	25,4	5,64	222
„ „ 65,0 „	23,6	5,36	227
„ „ 50,0 „	12,8	4,44	347
„ „ 25,0 „	1,6	0,79	494
Wasser	0,9	0,06	(67)
Benzol	64	1,84	29
Chloroform	19—20 g	etwa 28	$1^1/_2$

Die bisherigen systematischen Untersuchungen über Löslichkeit in Lösungsmittelgemengen[1]) haben für ein Ansteigen der Löslichkeit beim Verdünnen eines Lösungsmittels mit einer Flüssigkeit von geringerem Lösungsvermögen nur wenige Beispiele ergeben, und die Mehrzahl dieser Fälle war dann auf die Bildung neuer Körper mit anderer Löslichkeit z. B. eines Hydrates oder Alkoholates der gelösten Substanz zurückzuführen. Da beim Cellobioseacetat derartige Verbindungen nicht bekannt sind, ist seine erheblich größere Löslichkeit in verdünntem Alkohol besonders bemerkenswert.

Mit der Temperatur ändert sich im allgemeinen die Löslichkeit für alle Konzentrationen des Lösungsmittels im gleichen Verhältnis.[2]) Dementsprechend ist auch in unserem Fall der Quotient annähernd konstant, solange die Siedetemperatur der Lösung sich nur wenig von der des absoluten Alkohols unterscheidet; er nimmt aber erheblich zu, sobald Mischungen mit einem um mehrere Grad höheren Siedepunkt angewandt werden.

Das isomere Octacetat.

Nach der Vorschrift von Maquenne und Goodwin erhielt ich durch Kochen von Cellobiose mit Essigsäure-

---

[1]) Schiff, diese Annalen **118**, 362 (1861). — Bodländer, Zeitschr. f. physik. Chemie **7**, 308 (1891). — Herz und seine Mitarbeiter 1—7, Zeitschr. f. anorg. Chem. **41, 45, 46, 52, 55, 58, 60** (1904—1908). — Siegler, Dissertation, Darmstadt 1909.

[2]) Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie **1**, 1083 (1891).

anhydrid und geschmolzenem essigsauren Natron ein Acetat, das durch Eingießen in Wasser abgeschieden und am besten derart gereinigt wurde, daß man das Rohprodukt zunächst mit einer zur völligen Lösung nicht ganz ausreichenden Benzolmenge kalt auszog und die gelöste Substanz mehrere Male aus Alkohol umkrystallisierte. Der Schmelzpunkt des so erhaltenen Produktes lag bei 191½—192° unkorr., der Essigsäuregehalt war 70,7 Proz., während sich für ein Octacetat 70,8 Proz. berechnet. Die Drehung war

1. *in Chloroformlösung*

p	d_4^{20}	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$
2,216	1,473	– 0,97°	– 7,4°
2,808	1,472	– 1,28	– 7,7
3,705	1,471	– 1,81	– 8,3

im Mittel – 7,8°.

2. *in Benzollösung*

2,959	0,8869	– 2,61°	– 24,9°
3,633	0,8888	– 3,22	– 24,9

Geinsperger wie auch v. Hardt-Stremayr erhielten dasselbe Acetat auch durch Umsetzung von Acetochlorcellobiose mit Silberacetat. Nach der bekannten Vorschrift, die auch diese Autoren anwandten, erhielt ich, wie sie, aus dem Acetat vom Schmelzp. 222°, aber außerdem auch aus dem Acetat vom Schmelzp. 192° dieselbe Acetochlorverbindung in schönen Krystallen, die völlig rein bei 186—187° unkorr. schmolzen. Die Drehung in Chloroformlösung war

p	d_4^{20}	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$
1,001	1,472	+ 4,50	+ 73,0
1,648	1,472	+ 7,16	+ 73,8
1,809	1,472	+ 7,80	+ 73,2

0,5402 g gaben 0,1132 AgCl = 5,18 Proz. Cl.
0,3398 g „ 0,0721 AgCl = 5,25 „ Cl.
Berechnet für $C_{26}H_{35}O_{17}Cl$: 5,41 „ Cl.

Diese Acetochlorverbindung, deren Identität mit der

Geinspergers wohl zweifelsfrei ist (Geinsperger gibt $[\alpha]_D = + 75{,}21$ u. $+ 74{,}87^0$ in Chloroformlösung an), gab mit Silberacetat umgesetzt bei zwei Versuchen Acetate vom Schmelzp. 191° und der Drehung in Chloroformlösung:

p	d^{20}_4	α^{20}_D	$[\alpha]^{20}_D$
0,312	1,47	$-0{,}14^0$	$-7^1/_2{}^0$
0,484	1,47	$-0{,}22$	$-7^1/_2$

Es ist mir daher auch ganz unerklärlich, wie hier Geinsperger zu einem Acetat vom Drehungsvermögen $-30{,}05^0$ in Chloroformlösung, v. Hardt-Stremayr zu einem solchen vom Drehungsvermögen $+30{,}51^0$ gelangen konnte.

Von dem beschriebenen Acetat lösten 100 g

absoluter Alkohol	0,065 g bei 20°
	8,8 g beim Sieden
Alkohol von 70 Gew.-Proz. .	0,34 g bei 20°
Benzol	2,0—2,3 g bei 20°.
Chloroform	etwa 60 g bei 20°.

Die zur Bestimmung des Drehungsvermögens angewandten Benzollösungen waren also schon stark übersättigt, ohne daß aber im Laufe der ersten Stunden Ausscheidungen eintraten.

Weitere Untersuchungen über die beiden Acetate.

Die Versuche von Jungius[1]) über die Umwandlung der Glucosepentacetate ineinander bis zur Erreichung eines Gleichgewichtes machten es wahrscheinlich, daß auch die üblichen Vorschriften zur Darstellung von Acetaten der Zucker keine reinen Produkte, sondern Mischungen der beiden isomeren Acetate ergeben. Es wurden demgemäß Cellobiose und jedes der beiden Acetate der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure bzw. Chlorzink oder Natriumacetat unterworfen und das durch Eingießen in Wasser abgeschiedene Roh-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 52, 101 (1905).

produkt in Chloroformlösung polarisiert. Es wurde gefunden:

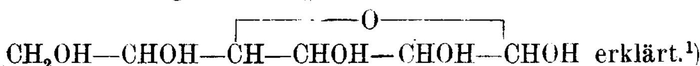
Ausgangsmaterial	behandelt mit Essigsäureanhydrid und a) Schwefels.	b) Chlorzink	c) Natriumacetat
Cellobiose	$[\alpha]_D = +33{,}4^0$	$+29{,}4^0$	$-4{,}3^0$ u. $-5{,}0^0$
Acetat $[\alpha]_D = +41^1/_2{}^0$	$+33{,}1$	$+30{,}3$	$+41{,}7^0$ u. $+42{,}0^0$
Acetat $[\alpha]_D = -7^1/_2{}^0$	$+35{,}0$	$+30{,}6$	$-7{,}8^0$ u. $-8{,}6^0$

Die Gleichgewichte liegen bei der Reihe a) bei 84 Proz., b) bei 77 Proz., c) bei 6 Proz. des Acetates vom Drehungsvermögen $+41^1/_2{}^0$. Im Gegensatz zu den anderen Agenzien vermögen Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ein einmal gebildetes Acetat nicht mehr umzuwandeln.

Der Nachweis, daß wirklich beide Acetate in annähernd der berechneten Menge vorlagen, gelang mit Hilfe von Benzol und Alkohol als Lösungsmitteln. So gaben 9 g Rohacetat $[\alpha]_D = -5^0$ mit ungenügenden Benzolmengen kalt extrahiert einen Auszug, der mehrfach aus Alkohol krystallisiert schließlich bei 192° schmolz und in Chloroformlösung $-7{,}7^0$ drehte, während die 2,1 g Rückstand $[\alpha]_D = \pm 0^0$ nochmals aus Benzol krystallisiert 0,25 g vom Drehungsvermögen $+27{,}6^0$ und weiter zweimal aus Alkohol krystallisiert eine kleine Menge Krystalle vom Schmelzp. 220—221° lieferten.

Unter Berücksichtigung dieser Erfahrungen entstanden dann die oben gegebenen Vorschriften zur Herstellung der reinen Acetate.

Die hier erwähnten Isomerien der Derivate der Zucker wurden von Fischer durch Stereoisomerie auf Grund der sogenannten „Lactonformel“ z. B. der Glucose



$CH_2OH—CHOH—CH—CHOH—CHOH—CHOH$ erklärt.[1]) Die zunächst untersuchten Glucoside konnten auf Grund ihres Verhaltens gegen Enzyme in zwei Reihen geschieden

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2400 (1893).

werden, die als α- und β-Derivate bezeichnet wurden.[1]) Königs und Knorr[2]), sowie Fischer und Armstrong[3]) konnten dann die Methylverbindungen der Zucker über die Acetochlor- oder Acetonitroderivate mit den Acetaten, weiter Behrend[4]) die Acetate mit den beiden Formen der Zucker selbst und schließlich Armstrong[5]) diese noch wieder direkt mit den Methylverbindungen in Beziehung setzen. So wurde es möglich die Zuteilung zur α- oder β-Reihe eindeutig auf alle Derivate der Zucker auszudehnen.

Bei der Cellobiose ist über das Verhalten der Methylverbindung gegen Enzyme nichts bekannt. Immerhin gestatteten Analogieschlüsse, wie sie ähnlich z. B. auch Fischer und Armstrong beim Galactoseacetat anwandten[6]), die gewöhnliche feste, niedrig drehende Modifikation der Cellobiose, das bei Gegenwart von Natriumacetat erhaltene Acetat $[\alpha]_D = -7^1/_2$ und die Acetochlorverbindung als β-Verbindungen anzusprechen.

Es mußte eine starke Stütze dieser Anschauung sein, wenn es gelang, durch Acetylierung in Pyridin nach Behrend die genetischen Beziehungen des erwähnten Acetates zu der bisher allein bekannten festen Form der Cellobiose, die in Pyridin ebenso wie in Wasser Halbrotation zeigte, nachzuweisen.

1 g feste Cellobiose wurde mit 50 g Pyridin und 10 g Essigsäureanhydrid zwei Tage unter Eiskühlung geschüttelt, dann von der ungelösten Cellobiose (etwa 0,5 g) abfiltriert und nach weiterem eintägigen Stehen in Wasser gegossen. Die erhaltenen 0,8 g Rohacetat zeigten in Chloroformlösung:

$p = 1{,}314$, d_4^{20} angenommen zu 1,47, $\alpha_D = +0{,}14^\circ$, $[\alpha]_D = +1{,}8^\circ$.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 2986 (1894) und **28**, 1145 (1895).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 957 (1901).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2885 (1901).

[4]) Diese Annalen **331**, 359 (1904, mit Roth); **338**, 17 (1904, mit Heikel); **353**, 106 (1907); **377**, 164 (1910, mit Schliephake).

[5]) Journ. chem. Soc. **83**, 1305 (1903).

[6]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2887 (1901).

Wenn in dem Gemisch nur die beiden bekannten Octacetate enthalten waren, berechnete sich aus dieser Drehung in Übereinstimmung mit den oben geäußerten Anschauungen ein Gehalt von etwa 80 Proz. an dem Acetat $[\alpha]_D = - 7^1/_2{}^0$. Tatsächlich ließen sich durch die schon beschriebene Arbeitsweise trotz der vorliegenden kleinen Substanzmenge 50 Proz. isolieren, durch den Schmelzp. 190°, die Drehung, die schon im unreinen Produkt $- 5^1/_2{}^0$ in Chloroformlösung betrug, und die Löslichkeit in Benzol (2,05 g in 100 g Lösungsmittel) als das vermutete Acetat charakterisiert. Daneben fanden sich 10 Proz. des isomeren Acetats vom Schmelzp. 219°.

Andererseits wurde 1 g Cellobiose mit 50 ccm Pyridin am Rückflußkühler gekocht, vom Ungelösten, etwa 0,7 g, abfiltriert, noch 10 Minuten gekocht, schnell auf 20° abgekühlt, mit 20 g Essigsäureanhydrid 40 Stunden stehen gelassen und dann in Wasser gegossen. Erhalten 0,4 g Rohacetat.

$$p = 0{,}608,\ d_4^{20} = 1{,}47,\ \alpha_D = +0{,}61,\ [\alpha]_D = +17^0.$$

Aus der Drehung berechnet sich ein Gehalt von je 50 Proz. beider Acetate. Von diesen konnten reichlich 20 Proz. mit dem Schmelzp. 191—192°, etwa 30 Proz. mit dem Schmelzp. 221° isoliert werden.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen Behrends zeigt sich also das Gleichgewicht in dieser Lösung, die zur Beseitigung der Halbrotation zum Sieden erhitzt war, mehr zugunsten des α-Acetates verschoben.

Die Acetolyse der Cellulose.

Bei der Acetolyse, das heißt bei der durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid neben viel Schwefelsäure oder Chlorzink erfolgenden Acetylierung unter gleichzeitiger Spaltung der Molekel entsteht aus der Cellulose neben dem mehrfach erwähnten Cellobioseacetat auch eine Reihe von amorphen, schlecht zu fassenden und zu charakterisierenden Zwischen- und Nebenprodukten,

mit deren Untersuchung sich bisher Franchimont,[1] Skraup[2] und v. Hardt-Stremayr[3] gelegentlich befaßt haben.

Obgleich ich auch keine einheitlichen Körper bekam, — ebensowenig wie dies bisher z. B. bei den Dextrinen möglich war — habe ich doch verschiedene derartige Produkte hergestellt, um nach Möglichkeit den Verlauf der Acetolyse aufzuklären.

Ost hat auf Grund zahlreicher Analysen die gewöhnlichen Celluloseacetate als Acetate einer Hydrocellulose etwa der Formel $(C_6H_{10}O_5)_6H_2O$ mit $3 \times 6 = 18$ Acetylgruppen und 61,8 Proz. Essigsäure gedeutet.[4]

Demgegenüber war ich der Ansicht, daß die Spaltung einer Molekel durch Wasseraufnahme eine Sauerstoffbrücke unter Bildung von zwei Hydroxylgruppen löse und daß es auch möglich sein müsse, diese Hydroxyle unter bestimmten Bedingungen z. B. bei erhöhter Temperatur zu acetylieren. Eine Hydrocellulose $(C_6H_{10}O_5)_6H_2O$ mußte demnach nicht 18, sondern 20 Acetylgruppen entsprechend 65,6 Proz. Essigsäure aufnehmen können, ebenso wie die Cellobiose $(C_6H_{10}O_5)_2H_2O$ nicht 6, sondern 8 und die Glucose 5 acetylierungsfähige Hydroxyle besitzt.

Die zur Entscheidung dieser Frage nötigen genauen Bestimmungen des Essigsäuregehaltes erfolgten nach dem Vorgange von Ost, indem 1 g Acetat durch zweitägiges Stehen mit 10 ccm kalter Schwefelsäure von 50 Volumprozenten verseift und die in Freiheit gesetzte Essigsäure im lebhaften Dampfstrom abdestilliert wurde. Während der Destillation bilden sich aus dem Verseifungsprodukt in starker Abhängigkeit von der Konzentration der heißen Säure stetig kleine Mengen flüchtiger Säure, die das Resultat zu hoch erscheinen lassen. Es wurde

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **12**, 1941 (1879) und **14**, 1290 (1881); Rec. trav. chim. **18**, 472 (1899).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2413 (1899).

[3]) Monatsh. f. Chem. **28**, 65 (1907).

[4]) Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 993 (1906).

daher bei gleichbleibendem Volum der destillierenden Flüssigkeit die gesamte Essigsäure in 4 Stunden übergetrieben, dann das Destillat der folgenden 4 Stunden zur Ermittelung der durch Zersetzung gebildeten Säure für sich titriert und der zweite Wert von dem ersten abgezogen.

Reines Cellobioseacetat mit 70,8 Proz. Essigsäure ergab bei einem Volumen der destillierenden Flüssigkeit von 200 bzw. 60—80 ccm

in den ersten 4 Stunden 72,3 bzw. 77,3 Proz. Essigsäure,
„ „ folgenden 4 „ 0,8 „ 5,5 „ „
also einen wahren Gehalt von 72,3 – 0,8 = 71,5 bzw. 77,3 – 5,5 = 71,8 Proz. Essigsäure.

Eine Reihe von Versuchen ergab für die Methode eine Genauigkeit von ± 1 Proz. Essigsäure. Außer der Essigsäure wurde meistens auch die spezifische Drehung gemessen.

1. Normale Celluloseacetate, nach dem D.R.P. 159524 hergestellt, hatten 54,3 — 60,9 Proz. Essigsäure und $[\alpha]_D = -18^0$ bis -14^0.

2. Erhitzen von Cellulose mit Essigsäureanhydrid und viel geschmolzenem Chlorzink ergab ein Gemenge von Acetylderivaten, von denen die letzte Fraktion, unlöslich in heißem und kaltem Alkohol, aber löslich in Chloroform 62,8 Proz. Essigsäure und $[\alpha]_D = -11^0$ hatte. Aus den in heißem Alkohol sich lösenden Bestandteilen konnte bei einem Versuch ein schwerer als Cellobioseacetat lösliches Produkt mit 63,4 Proz. Essigsäure und $[\alpha]_D = -10^0$, in einem anderen Falle, als nur der erste Auszug verarbeitet wurde, eine mit heißem Alkohol doppelt so leicht als Cellobioseacetat in Lösung gehende Substanz mit 65 Proz. Essigsäure isoliert werden, deren Eigenschaften sich nach mehrmaligem Umkrystallisieren nicht geändert hatten.

3. Wurde bei normalen Acetylierungen nach Maquenne und Goodwin die Erhitzung des Reaktionsproduktes schon bei 90⁰ unterbrochen oder wurde die Menge der Schwefelsäure verringert, so ergaben sich in

kaltem Alkohol ziemlich erheblich, in heißem noch viel leichter lösliche Acetate mit Essigsäuregehalten von 66,3—67,3 Proz. und Drehungen von $+ 11^1/_2$ bis $+18^0$.

4. Durch Eingießen der Mutterlaugen dieser Produkte in Wasser, Auflösen des Niederschlages in Benzol und Fällen mit Petroläther erhielt ich Substanzen mit $68^1/_2$ Proz. Essigsäure und $[\alpha]_D = + 18^0$.

5. Ebenso behandelt gaben alkoholische Mutterlaugen normaler Acetylierungen Fällungen, die ebenfalls etwa $+ 18^0$ drehten, aber $70^1/_2$ Proz. Essigsäure hatten.

Schließen wir an das Ende dieser Reihe noch das α-Cellobioseacetat mit 70,8 Proz. Essigsäure und $[\alpha]_D = + 41^1/_2{}^0$, so sehen wir bei sehr wechselnder Löslichkeit der untersuchten Substanzen eine Änderung der spezifischen Drehung in einer Richtung und ein mit der Stärke der Acetolyse fortschreitendes Steigen des Essigsäuregehaltes, das mir eine schöne Bestätigung meiner oben entwickelten Anschauungen zu sein scheint. Besonders entsprechen die als Gruppe 3 beschriebenen Derivate, nach ihrer Darstellung die unmittelbaren Vorläufer des Cellobioseacetates, mit 66,3—67,3 Proz. Essigsäure, den für das Acetat einer „Hydrocellulose", besser gesagt eines „Cellulosedextrins" $(C_6H_{10}O_5)_4H_2O$ geforderten 67,0 Proz. Essigsäure. Auch die Befunde Skraups scheinen meine Ansichten zu stützen.

Schließlich sei noch erwähnt, daß die Substanz 5 mit demselben Essigsäuregehalt wie das Cellobioseacetat, aber ganz anderer Drehung und Löslichkeit den Schluß nahelegt, daß aus der Cellulose durch Acetolyse auch noch die Acetate anderer Biosen entstehen.

Über intramolekulare Umlagerungen;

von *Otto Dimroth.*

Durch eine private Mitteilung des Herrn Prof. Trautz wurde ich darauf aufmerksam gemacht, daß eine Stelle in meiner letzten Abhandlung — diese Annalen **377**, Seite 134—135 — mißverstanden werden kann. Der betreffende Satz soll nicht sagen, daß die mathematischen Ableitungen des Herrn Trautz sich auf die dort zitierte Abhandlung v. Halbans stützen, sondern vielmehr, daß sowohl die Arbeit v. Halbans, wie diejenige des Herrn Trautz, soweit sie sich auf Reaktionen in Lösung bezieht, die Richtigkeit der von van't Hoff aufgestellten Prognose über den Einfluß der Löslichkeit auf den Gleichgewichtszustand zur Voraussetzung hat.

(Geschlossen den 12. Januar 1911.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.